Magnetisches Verhalten verdünnter Lösungen von Silber und Rhodium in Palladium

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Werner Treutmann
aus Langenöls

Marburg 1968

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg

Magnetisches Verhalten verdünnter Lösungen von Silber und Rhodium in Palladium

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Werner Treutmann
aus Langenöls

Marburg 1968

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 14. Juni 1968
Tag der mündlichen Prüfung am 6. Juli 1968
Berichterstatter: Prof. Dr. E. Vogt
Mitberichterstatter: Prof. Dr. J. Stuke

Herrn Prof. Dr. E. Vogt

zum

70. Geburtstag

gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534905_0048

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Vorbemerkungen	1
2.	Zum Experimentellen	5
2.1.	Meßapparatur	5
2.2.	Auswertung	6
2.3.	Proben	6
3.	Experimentelle Ergebnisse	7
3.1.	Einfluß von Eisenverunreinigungen	7
3.2.	Korrekturverfahren für die gemessenen Suszeptibilitäten	10
3.3.	Tabellen der korrigierten Suszeptibilitäten	16
4.	Zur Interpretation der Meßergebnisse	20
4.1.	Theoretisch zu erwartende Beiträge zur Pd-Suszeptibilität	20
4.2.	Abweichungen vom rigid-band-Modell	21
4.3.	Theorie von Jones	24
4.3.1.	Anschauliche Einführung	24
4.3.2.	Formale Durchführung	26
4.4.	Zustandsdichtekurven für Pd-Legierungen	27
4.4.1.	Reines Palladium	27
4.4.2.	Legierungen	27
4.5.	Berechnung der Suszeptibilität bei $T = 0^{\circ}K$	31
4.6.	Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur	37
5.	Zusammenfassung	45
6.	Literatur	47

Ein Teil der Ergebnisse wurde auf der Jahrestagung der Arbeitsgemeinschaft Magnetismus am 8./9. April 1968 in Münster/Westf. vorgetragen und wird von A. Hahn und W. Treutmann in der Zeitschrift für Angewandte Physik veröffentlicht.

1. Vorbemerkungen

Einige physikalische Eigenschaften der Übergangsmetalle hängen oft in einfacher Weise von der Elektronenzahl pro Atom ab. Durch Legierungsbildung der reinen Metalle miteinander ist eine Änderung dieser Zahl möglich. Ihr Einfluß auf die thermischen und magnetischen Eigenschaften ist durch Bestimmung des Koeffizienten der spezifischen Elektronenwärme und der paramagnetischen Suszeptibilität experimentell erfaßbar. Nach der Metallelektronentheorie ist für sie die Zustandsdichte an der Fermi-Grenze bestimmend, und es gilt für den Fall ohne Austauschwechselwirkung bei $T = 0^{\circ}K$ für den Koeffizienten des linearen Terms der spezifischen Wärme

$$(1) \qquad \gamma = \frac{\pi^2}{3} N_L k^2 Z(E_F)$$

und für die Suszeptibilität

$$(2) \qquad \chi_o(0) = N_L \mu_B^2 Z(E_F)$$

Dabei bedeuten $\gamma = C_e/T$ den Koeffizienten der spezifischen Elektronenwärme, χ_o die Pauli-Spinsuszeptibilität, N_L die Loschmidt-Zahl, k die Boltzmann-Konstante, μ_B das Bohrsche Magneton und $Z(E_F)$ die Zustandsdichte an der Fermi-Grenzenergie E_F. In $Z(E_F)$ wurde schon die doppelte Besetzungsmöglichkeit eines jeden Zustandes mit zwei Spinrichtungen berücksichtigt. γ und χ_o beziehen sich auf ein Grammatom des Metalls.

In der rigid-band-Näherung wird angenommen, daß die Bandstruktur des Grundmetalls durch Legierungsbildung mit Metallen gleichen Gittertyps nicht verändert wird; d. h. die Zustandsdichtekurve behält ihre Form. Dann bedeutet die Variation der mittleren Elektronenzahl pro Atom eine Verschiebung der Fermi-Grenze entlang der Zustandsdichtekurve, und die oben genannten physikalischen Meßgrößen tasten sozusagen diese Kurve ab.

Als Beispiel für diese Interpretationsmöglichkeit werden die beiden kubisch flächenzentrierten Legierungssysteme Pd-Ag und Pd-Rh betrachtet. Silber und Rhodium sind im Periodischen System unmittelbare Nachbarelemente von Palladium; sie unterscheiden sich daher von diesem um ein Elektron pro Atom.

In Abb. 1 sind der Koeffizient der spezifischen Elektronenwärme und die magnetische Suszeptibilität aus Arbeiten von HOARE und Mitarb.[1)2)3)] und MANUEL, QUINTON[4)] in Abhängigkeit von der Ag- und Rh-Konzentration aufgetragen worden. Beide Kurven zeigen bei 5At% Rhodiumzusatz in Palladium ein deutliches Maximum und zur Silberseite einen starken Abfall.

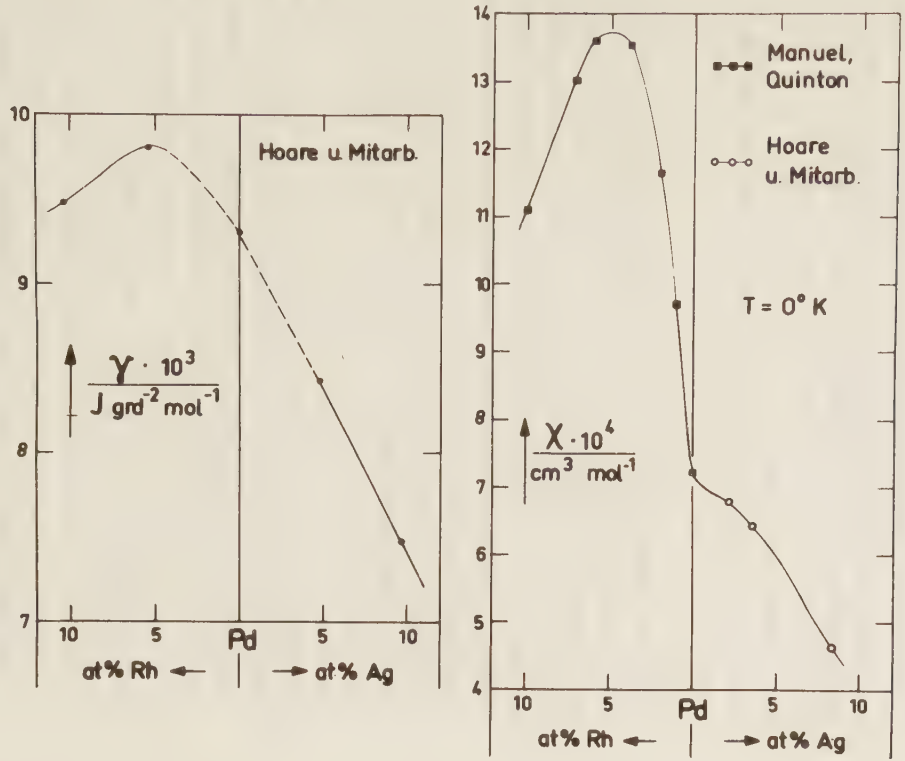
Nun ist bekannt, daß die Suszeptibilität von Palladium und verdünnten Palladiumlegierungen gegenüber der Pauli-Spinsuszeptibilität χ_o durch eine Austauschwechselwirkung verstärkt ist. Für die Suszeptibilität bei T = 0°K gilt dann:

$$(3) \qquad \chi(0) = N_L \, \mu_B^2 \, Z(E_F) \, \frac{1}{1-Z(E_F)\cdot J}$$

Die Kopplung der Zustandsdichte $Z(E_F)$ mit der Austauschwechselwirkung J im Nenner des Verstärkungsfaktors von Gl. (3) erschwert natürlich die Rückschlüsse auf die Zustandsdichte selbst. Ähnliche Schwierigkeiten beeinträchtigen auch die Interpretation von γ-Werten, bei denen die Elektron-Phonon-Wechselwirkung berücksichtigt werden muß.

Setzt man voraus, daß der charakteristische Verlauf von $\chi(0)$ und γ mit der Fremdatomkonzentration im wesentlichen durch die Änderung der Zustandsdichte mit der Elektronenzahl pro Atom bestimmt wird, daß also die Austauschwechselwirkungen weitgehend konzentrationsunabhängig sind, dann weisen die Befunde aus Abb. 1 auf jeden Fall qualitativ darauf hin, daß die Fermi-Grenze von Palladium an der rechten Flanke eines schmalen peaks der Z(E)-Kurve liegt.

Abb. 1: γ- und X-Werte in Abhängigkeit von der Ag- und Rh-Konzentration in Pd.



Das bei Palladium in der $\chi(T)$-Abhängigkeit bei $85^{o}K$ (vgl. Abb. 4) gefundene Maximum hat Anlaß zu den verschiedensten Untersuchungen gegeben. Die Neutronenexperimente von ABRAHAMS[5] zeigen, daß in Palladium keine antiferromagnetische Spinordnung der d-Elektronen vorliegt und deshalb die Temperatur des Maximums von χ keinem Néel-Punkt entspricht. Zudem wurde im Temperaturverlauf der spezifischen Wärme in der Umgebung von $85^{o}K$ eine Anomalie nicht gefunden.
Daher ist es naheliegend, daß beide Maxima auf spezielle Eigenschaften der Zustandsdichtekurve zurückzuführen sind.

Nach dem rigid-band-Modell sollte eine ternäre Legierung sich genau so verhalten wie eine binäre Legierung oder wie das Grundmetall selbst, sofern die mittlere Elektronenzahl pro Atom die gleiche ist. Um die Elektronenzahl konstant zu halten, wurde in Palladium wie in die Legierung im Maximum der gleiche Atomgehalt an Silber und Rhodium zulegiert. Diese ternären Legierungstypen werden in der folgenden Diskussion als Pseudopalladiumlegierungen ($Pd_{1-2x}Rh_xAg_x$) und als Pseudolegierungen im Maximum ($Pd_{o.94-2x}Rh_{o.o6+x}Ag_x$) bezeichnet.

Über das Verhalten der magnetischen Suszeptibilitäten von Pseudolegierungen der oben genannten Typen wurde bereits von VOGT und Mitarb.[6] berichtet. Die Resultate ergaben erhebliche Widersprüche zu den Voraussagen des rigid-band-Modells. Die χ-Werte der Pseudolegierungen im Maximum lagen von $90^{o}K$ aufwärts viel tiefer als die der binären Legierung $Pd_{o.94}Rh_{o.o6}$.

Für die Pseudopalladiumlegierungen zeichneten sich ähnliche Verhältnisse ab, jedoch mußten zur endgültigen Klärung des Verlaufs der Suszeptibilität mit der Fremdatomkonzentration und der Temperatur noch weitere Untersuchungen vorgenommen werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, durch Suszeptibilitätsmessungen im Tieftemperaturbereich (14 bis 300°K) an verdünnten Lösungen von Silber und Rhodium in Palladium bessere Aufschlüsse über die interessante Pd-Umgebung zu erhalten. Dabei kommt die große Verstärkung der Suszeptibilität durch Austauschwechselwirkungen sehr zustatten, weil Änderungen der magnetischen Eigenschaften durch geringe Fremdatomkonzentrationen im Palladiummetall noch aufgelöst werden können.

2. Zum Experimentellen

2.1. Meßapparatur

Werden para- oder diamagnetische Proben in ein inhomogenes Magnetfeld gebracht, so wirkt auf sie eine Kraft. Durch die Wahl spezieller Polschuhformen wird die Richtung der Kraft festgelegt. Bei der zur Messung benutzten Apparatur ist eine Polschuhanordnung nach FEREDAY[7] angewandt, bei der die wirksame Kraft in Richtung der Polschuhachse (x-Richtung) weist. In dem von der Probe ausgefüllten Raum soll das Produkt $H_x \cdot \partial H_x/\partial x$ möglichst konstant sein. Da sich hieraus ein Probenvolumen der Größenordnung $1cm^3$ ergibt, betragen die auf para- oder diamagnetische Proben wirkenden Kräfte oft nur wenige dyn. Zur Messung so kleiner Kräfte wurde eine empfindliche Pendelwaage benutzt.

Eine solche Anordnung wurde schon von GERSTENBERG[8] beschrieben. Die von uns benutzte Pendelwaage wurde von MEYER[9] und SONDERMANN[10] gebaut und erprobt. Sie unterscheidet sich von GERSTENBERGs Anordnung darin, daß der nach unten in einen Kryostaten reichende Pendelarm die Probe trägt. Ein nach oben gerichteter Arm trägt zwei Dauermagnete, die in einem Spulensystem zur Kompensation der Pendelausschläge dienen. Die Apparatur ist mit einer durch einen Lichtzeiger ausgelösten selbsttätigen Rückführung ausgestattet.

Für die Tieftemperaturmessungen stand ein Metallkryostat mit Strahlenschutzschirm und eingebauter Heizung zur Verfügung, der eine Einstellung von beliebigen Temperaturen zwischen 14 und 300°K ermöglicht. Als Kühlmittel wurden flüssiger Wasserstoff und Stickstoff verwendet. Zur Temperaturbestimmung diente ein Thermoelement aus einer Au-Co-Legierung gegen Kupfer der Firma Degussa, dessen Lötstelle sich in unmittelbarer Nähe der Probe befand. In den Probenraum wurden etwa 50 Torr trockenes, hochreines Heliumgas eingelassen, um zwischen der Probe und dem Kühlsystem einen guten Wärmekontakt zu vermitteln.

2.2. Auswertung

Auf eine Probe mit der spezifischen magnetischen Suszeptibilität χ_g wirkt bei der zur Messung benutzten Apparatur die Kraft:

$$K_x = \chi_g \, m \, H_x \frac{\partial H_x}{\partial x} \qquad (4)$$

Dabei bedeuten K_x die Kraft auf die Probe, H_x das Magnetfeld, $\partial H_x/\partial x$ den Magnetfeldgradient und m die Probenmasse. Jede Probe wurde bei mindestens vier Magnetfeldern zwischen 13 und 23 KOe gemessen. Zur Bestimmung der Suszeptibilität wurde die Honda-Methode angewandt, d. h. die Suszeptibilität zu jedem Magnetfeld wurde gegen 1/H aufgetragen und auf $H \to \infty$ extrapoliert.

2.3. Proben

Palladium bildet mit Silber und Rhodium lückenlose Mischkristallreihen wie röntgenographische Untersuchungen[3)11)12)13)] und elektrische Leitfähigkeitsmessungen[14)15)] zeigen. Erst bei langandauernden thermischen Behandlungen und höheren Rh-Konzentrationen besteht die Möglichkeit einer Entmischung[12)].

Alle Proben wurden im Metallabor der Firma Degussa in Hanau erschmolzen und in Zylinderform von 4 mm Durchmesser und 5 mm Höhe gebracht. Abschließend wurden die Legierungen 0.5 Stunden bei 800°C im Hochvakuum weichgeglüht.

3. Experimentelle Ergebnisse

3.1. Einfluß von Eisenverunreinigungen

Die Suszeptibilitätsmessungen an Palladium und den untersuchten Legierungen zeigten bei Temperaturen unterhalb von etwa 40°K einen steilen Anstieg von χ, der eine Extrapolation auf T = 0°K erschwert. Eine eingehende Untersuchung ergab, daß diese Zunahme der Suszeptibilität durch ein Curie-Gesetz beschrieben werden kann und auf Eisenverunreinigungen zurückzuführen ist.

Palladium steht sehr nahe an der Grenze zum Ferromagnetismus. Untersuchungen von CRANGLE[16)17)], BOZORTH[18)19)] und ihren Mitarbeitern an verdünnten Pd-Fe-, Pd-Co- und Pd-Ni-Legierungen ergaben schon bei Konzentrationen von etwa 0.1At% Fe oder Co Ferromagnetismus und weisen damit deutlich auf die Sonderstellung von Palladium hin. Ihre hauptsächlichen Ergebnisse im ferromagnetischen Gebiet ($T < T_C$) lauten:

a) Eine Curie-Temperatur existiert noch bei hohen Verdünnungen von Fe-, Co- und Ni-Zusätzen in Palladium.

b) Die magnetischen Momente pro gelöstem Fremdatom sind größer als die Werte, die üblicherweise mit den reinen Metallen verbunden sind (Fe: $2.2\mu_B$; Co: $1.7\mu_B$ und Ni: $0.6\mu_B$). Sie können mit zunehmender Verdünnung auf $10\mu_B$ anwachsen.

Diese außergewöhnlich hohen Momente werden durch folgende Vorstellung erklärt. Die gelösten Fe-, Co- und Ni-Atome be-

sitzen im Palladiumgitter lokalisierte Spinmomente, die mit den Momenten der benachbarten Pd-Atome in Wechselwirkung treten und sie magnetisch polarisieren.

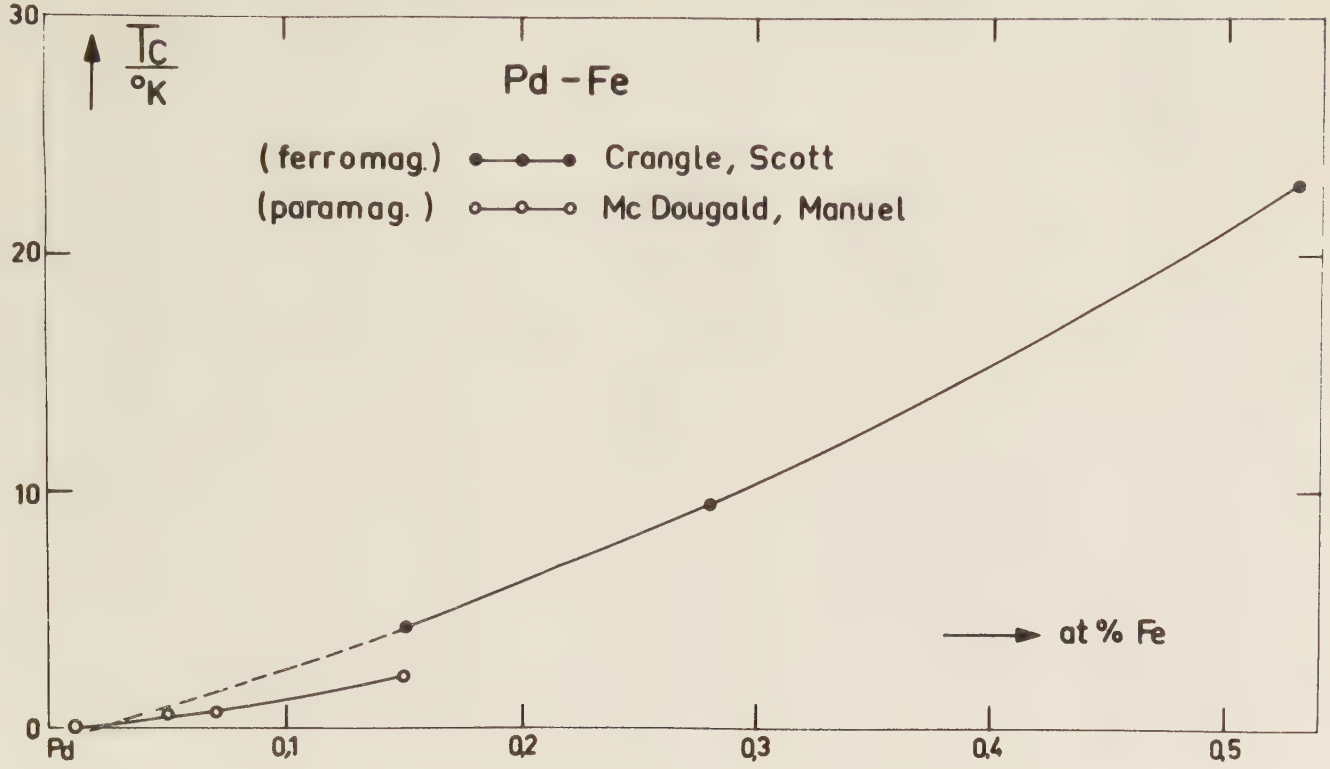
Neutronenexperimente von LOW[20] an hochverdünntem Fe in Pd lassen erkennen, daß die Verteilung der magnetischen Momentdichte um ein Eisenatom in der Palladiummatrix nur langsam abfällt und eine Reichweite von etwa 10Å besitzt. So werden mehr als 100 Palladiumatome von einem Eisenatom beeinflußt. In den polarisierten Bereichen resultiert ein magnetisches Gesamtmoment, das wegen seines hohen Betrages als "Riesenmoment" (giant moment) bezeichnet wird.

CLOGSTON und Mitarb.[21] erhielten ähnliche Ergebnisse an Pd und Pd-Rh-Legierungen mit jeweils 1At% Eisenzusatz. Auch wenn die Proben sich im paramagnetischen Zustand befinden ($T > T_C$), wenn also die magnetische Fernordnung aufgehoben ist, existieren die erwähnten Riesenmomente, deren Beträge eine proportionale Verknüpfung mit der Matrixsuszeptibilität andeuten, die ihrerseits von der Temperatur abhängt. Das Maximum in der Suszeptibilität bei 5At% Rh in Pd fällt mit einem Maximum der Werte für die Riesenmomente ($12\mu_B$) zusammen.

In Abb. 2 ist nach Angaben von CRANGLE und SCOTT[17], McDOUGALD und MANUEL[22] die Curie-Temperatur in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration aufgetragen. Durch Extrapolation auf $T_C = 0°K$ kann eine kritische Konzentration von 0.02At% Fe abgeschätzt werden, bei der die magnetisch polarisierten Bereiche sich nicht mehr überlappen und eine Wechselwirkung untereinander weitgehend ausgeschaltet ist.

Auf Grund dieser Ergebnisse kann für die von uns untersuchten Legierungsproben geschlossen werden, daß die Konzentration der den Tieftemperaturanstieg von χ bewirkenden Fremdatome (nach spektroskopischem Befund handelt es sich vor allem um Fe) um einen weiteren Faktor 10 bis 100 unter der oben definierten kritischen Konzentration liegt.

Abb. 2: Curie-Temperatur in Abhängigkeit von geringen Fe-Konzentrationen in Pd.



Bei statistischer Verteilung der Momentträger werden diese untereinander völlig entkoppelt sein, und ihr magnetisches Verhalten muß in erster Näherung einem Curie-Gesetz gehorchen. Zum selben Resultat gelangen auch MANUEL und QUINTON[4].

3.2. Korrekturverfahren für die gemessenen Suszeptibilitäten

Für die gemessene Suszeptibilität wurde daher der folgende Ansatz gemacht (im folgenden sind alle magnetischen Größen auf ein Mol bezogen):

$$(5) \qquad \chi_{gem}(T) = \frac{C}{T} + \chi(0) + AT^2$$

Dabei bedeuten C die Curie-Konstante der Verunreinigung und $\chi(0)$ die Suszeptibilität der verunreinigungsfreien Legierung bei $T = 0^\circ K$. Wird von der bei der Temperatur T gemessenen Suszeptibilität der entsprechende Curie-Term subtrahiert, so ergibt sich die "korrigierte" Suszeptibilität:

$$(6) \qquad \chi(T) = \chi(0) + AT^2$$

Der letzte Term wird im Tieftemperaturbereich durch die Bandtheorie nahegelegt, nach der je nach der Bandform A positiv oder negativ sein kann.

Eine graphische Auftragung der korrigierten Suszeptibilitäten gegen T^2 zeigt für niedrige Temperaturen eine lineare Abhängigkeit. Die Suszeptibilitäten können daher recht sicher auf $T = 0^\circ K$ extrapoliert werden.

Als Beispiele für das Auswertungsverfahren sind Palladium selbst und die Legierung $Pd_{0.99}Rh_{0.01}$ für die Abb. 3 ausgewählt worden. Aus dem Verlauf der gemessenen und korrigierten Suszeptibilitäten mit T^2 läßt sich deutlich der Einfluß der Eisenverunreinigungen ablesen. Rein zufällig

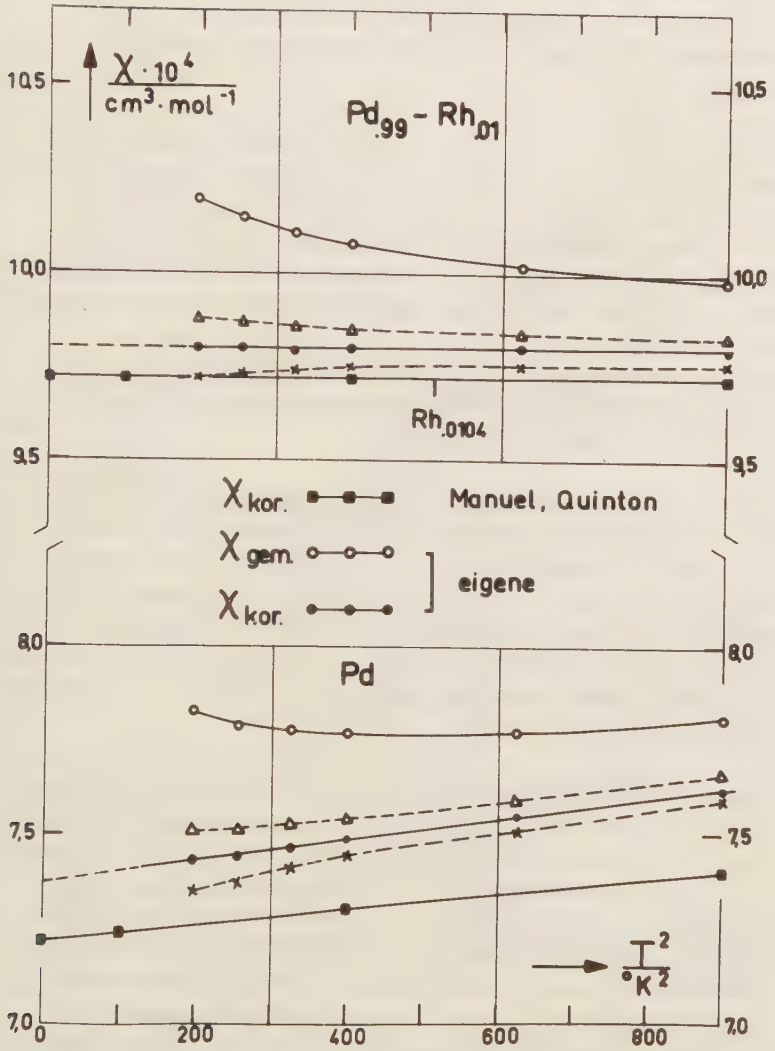


Abb. 3: Gemessene und korrigierte Suszeptibilitäten als Funktion von T^2 für Pd und $Pd_{0.99}Rh_{0.01}$.

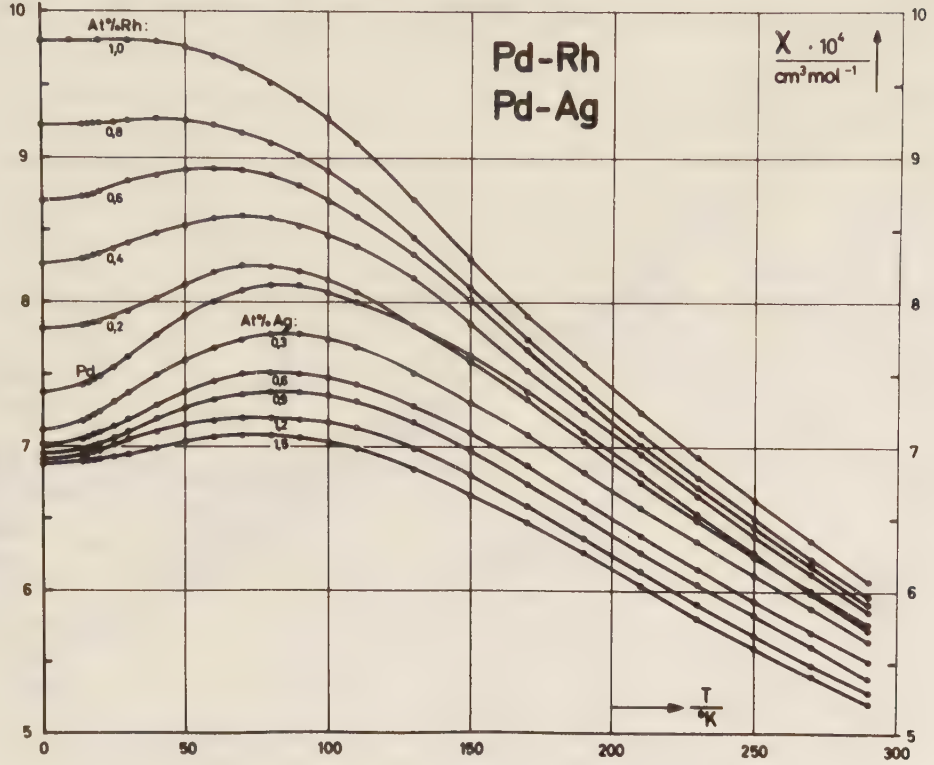
ergibt sich für beide Proben die gleiche Curie-Konstante $C = 5.6 \cdot 10^{-4} \cdot cm^3 \cdot grd \cdot mol^{-1}$. Der Bereich für die Curie-Konstante liegt für alle ausgewerteten Proben zwischen 4 und $8 \cdot 10^{-4} \cdot cm^3 \cdot grd \cdot mol^{-1}$.

Weiterhin sind in Abb. 3 die Suszeptibilitäten für eine Variation von C um $\pm$ 20% eingetragen worden. Daraus ist zu ersehen, daß für einen zu kleinen oder zu großen C-Wert die Kurven nach oben bzw. nach unten von der Linearität, die als Kriterium für die richtige Wahl der Curie-Konstanten gilt, abweichen. Darum kann das Extrapolationsverfahren zur Ermittlung von $\chi(0)$ als recht empfindlich angesehen werden; der Fehler liegt innerhalb der Grenzen von $\pm$ o.5%. Zum Vergleich sind Ergebnisse von MANUEL und QUINTON[4] eingezeichnet worden.

In Abb. 4 wurden die nach dem erläuterten Verfahren korrigierten Suszeptibilitäten für die beiden Systeme Pd-Ag und Pd-Rh in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Aus dieser Darstellung ist die Änderung des Suszeptibilitätsmaximums von reinem Palladium bei 85°K mit wachsendem Ag- und Rh-Gehalt zu erkennen. Es wird mit steigendem Ag- bzw. Rh-Zusatz immer weniger ausgeprägt und ist bei etwa 2At% Ag bzw. 1At% Rh geglättet.

Ganz ähnliche Verhältnisse treten in bezug auf das Maximum der $\chi(T)$-Kurven bei den Pseudopalladiumlegierungen in Abb. 5 auf. Bei o.8Rh/o.8Ag ist ein Maximum nicht mehr sicher feststellbar. Bemerkenswert ist das Verhalten der Legierungen bis 1Rh/1Ag, deren Suszeptibilitäten unterhalb von 100°K durchweg über der Palladiumsuszeptibilität liegen, während sie oberhalb dieser Temperatur mit geringen unsystematischen Abweichungen in die Palladiumkurve einmünden. Die $\chi(T)$-Kurven der höheren Konzentrationen 3/3 und 5/5 liegen zwar bei tiefen Temperaturen ($T < 50°K$) noch über der von Pd, aber ab 100°K verlaufen sie unterhalb der Pd-Kurve.

Abb. 4: Suszeptibilität als Funktion von der Temperatur für verdünnte binäre Pd-Ag- und Pd-Rh-Legierungen.



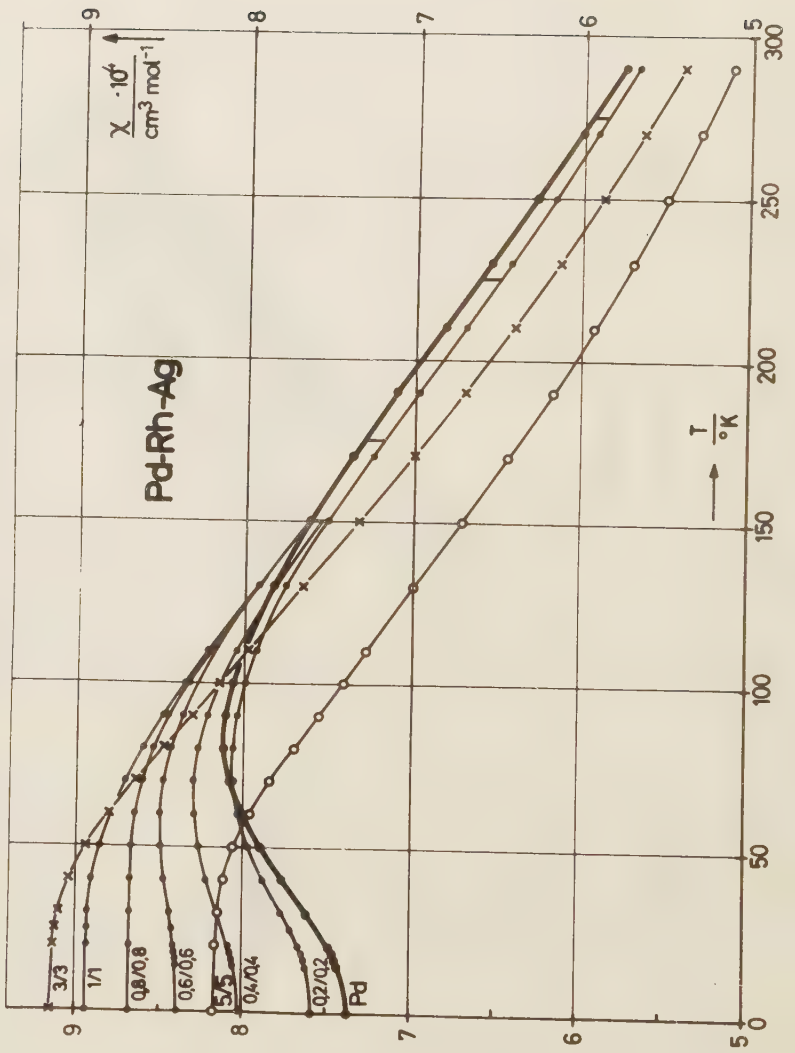
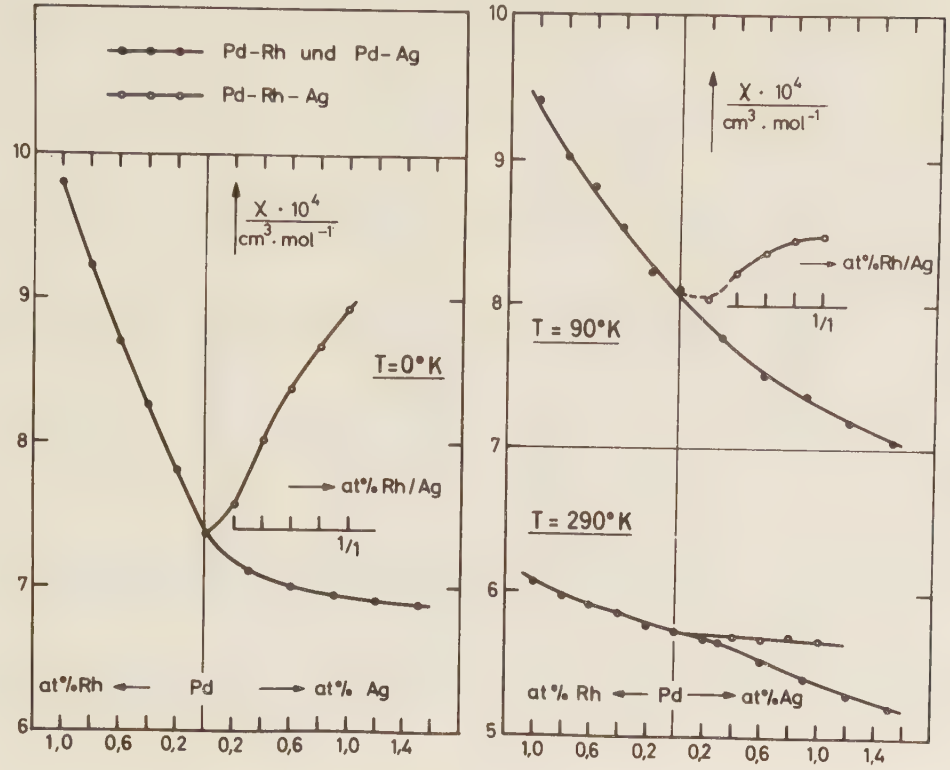


Abb. 5: Suszeptibilität als Funktion von der Temperatur für verdünnte ternäre Pd-Rh-Ag-Legierungen.

Abb. 6: Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Ag-, Rh- und Rh/Ag-Konzentration in Pd für die festen Temperaturen 0.90 und 290°K.



Die Suszeptibilität der $Pd_{1-2x}Rh_xAg_x$-Legierungen zeigt bei T = 0°K einen ähnlichen Verlauf mit der Fremdatomkonzentration (Maximum bei etwa 2Rh/2Ag) wie die Suszeptibilität von reinem Pd mit der Temperatur (Maximum bei 85°K).

Diese Ergebnisse sind speziell für die unmittelbare Palladiumumgebung in der nächsten Abb. 6 noch übersichtlicher dargestellt. In dieser Figur wurde die Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Fremdatomkonzentration für die festen Temperaturen 0, 90 und 290°K aufgezeichnet. Wären die Annahmen der rigid-band-Näherung erfüllt, dann müßte die x(c)-Kurve für die Pseudopalladiumlegierungen eine Parallele zur c-Achse durch den x-Wert von Palladium sein. Die Abweichung von dieser geforderten Parallelen ist bei T = 0°K sehr stark; sie wird mit steigender Temperatur abgeschwächt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die geschilderten experimentellen Befunde einen erheblichen Widerspruch zu den Voraussagen des rigid-band-Modells ergeben, und daß das Modell zur Deutung des Palladiumproblems als ganz ungeeignet erscheint.

3.3. Tabellen der korrigierten Suszeptibilitäten

Tabelle 1: (Pd-Rh)

	$C/1o^{-4} \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot grd$					
	5.6	8.o	5.6	5.6	5.6	5.6
at%Rh	o.o	o.2	o.4	o.6	o.8	1.o
T /°K	$x/1o^{-4} \cdot cm^3 \cdot mol^{-1}$					
o	7.37	7.81	8.26	8.7o	9.22	9.8o
14	7.43	7.84	8.3o	8.73	9.23	9.8o
16	7.44	7.85	8.31	8.74	9.23	9.8o
18	7.46	7.86	8.32	8.75	9.23	9.8o
2o	7.49	7.87	8.34	8.77	9.23	9.8o
25	7.54	7.9o	8.38	8.8o	9.24	9.8o
3o	7.62	7.93	8.42	8.83	9.25	9.8o
4o	7.77	8.o3	8.48	8.87	9.27	9.79
5o	7.9o	8.13	8.53	8.91	9.25	9.75
6o	8.oo	8.21	8.57	8.93	9.23	9.7o
7o	8.o8	8.25	8.6o	8.92	9.18	9.62
8o	8.12	8.24	8.59	8.89	9.1o	9.52
9o	8.12	8.22	8.54	8.81	9.o2	9.4o
1oo	8.o7	8.16	8.46	8.71	8.92	9.27
11o	8.oo	8.o7	8.39	8.59	8.77	9.1o
13o	7.84	7.84	8.17	8.33	8.45	8.71
15o	7.63	7.6o	7.86	8.o2	8.1o	8.3o
17o	7.37	7.35	7.53	7.67	7.74	7.9o
19o	7.11	7.o4	7.25	7.33	7.41	7.58
21o	6.82	6.75	6.95	7.o1	7.o9	7.24
23o	6.55	6.49	6.66	6.72	6.79	6.94
25o	6.27	6.25	6.39	6.44	6.5o	6.63
27o	6.oo	6.oo	6.12	6.18	6.22	6.35
29o	5.75	5.77	5.87	5.91	5.96	6.o7

Tabelle 2: (Pd-Ag)

	$C/1o^{-4} \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot grd$				
	5.o	5.o	4.6	5.6	8.o
at%Ag	o.3	o.6	o.9	1.2	1.5
T /°K	$x/1o^{-4} \cdot cm^3 \cdot mol^{-1}$				
o	7.11	7.o1	6.95	6.91	6.88
14	7.17	7.o5	6.98	6.94	6.89
16	7.19	7.o6	6.99	6.95	6.9o
18	7.21	7.o8	7.oo	6.96	6.9o
2o	7.24	7.o9	7.o2	6.98	6.91
25	7.3o	7.14	7.o6	7.o3	6.92
3o	7.38	7.19	7.1o	7.o5	6.94
4o	7.5o	7.29	7.19	7.1o	6.99
5o	7.6o	7.39	7.26	7.14	7.o3
6o	7.68	7.45	7.32	7.17	7.o6
7o	7.74	7.5o	7.36	7.19	7.o8
8o	7.78	7.51	7.37	7.2o	7.o7
9o	7.78	7.5o	7.37	7.19	7.o6
1oo	7.74	7.48	7.36	7.17	7.o3
11o	7.69	7.44	7.31	7.13	6.99
13o	7.51	7.28	7.17	6.98	6.84
15o	7.3o	7.1o	6.97	6.8o	6.67
17o	7.o9	6.88	6.74	6.59	6.47
19o	6.83	6.63	6.52	6.37	6.27
21o	6.57	6.38	6.27	6.14	6.o4
23o	6.35	6.16	6.o5	5.91	5.81
25o	6.11	5.93	5.84	5.69	5.61
27o	5.88	5.71	5.62	5.48	5.41
29o	5.66	5.52	5.4o	5.29	5.22

Tabelle 3: (Pd-Rh-Ag)

	$C/1o^{-4}\cdot cm^3\cdot mol^{-1}\cdot grd$						
	5.6	5.6	7.o	8.o	8.o	12.o	7.o
at%Rh/Ag	o.2/o.2	o.4/o.4	o.6/o.6	o.8/o.8	1.o/1.o	3.o/3.o	5.o/5.o
T /°K	$x/1o^{-4}\cdot cm^3\cdot mol^{-1}$						
o	7.58	8.o2	8.39	8.67	8.93	9.15	8.17
14	7.62	8.o5	8.4o	8.67	8.93	9.14	8.17
16	7.63	8.o6	8.4o	8.67	8.93	9.14	8.17
18	7.64	8.o7	8.41	8.67	8.93	9.13	8.16
2o	7.66	8.o8	8.41	8.67	8.93	9.13	8.16
25	7.71	8.12	8.42	8.67	8.93	9.12	8.15
3o	7.77	8.16	8.43	8.67	8.93	9.1o	8.14
4o	7.88	8.22	8.47	8.67	8.9o	9.o5	8.12
5o	7.96	8.26	8.49	8.67	8.86	8.95	8.o7
6o	8.o4	8.29	8.5o	8.65	8.8o	8.8o	7.97
7o	8.o6	8.3o	8.48	8.61	8.72	8.65	7.85
8o	8.o7	8.27	8.43	8.54	8.6o	8.48	7.71
9o	8.o4	8.22	8.36	8.45	8.48	8.31	7.56
1oo	8.oo	8.15	8.29	8.33	8.34	8.15	7.42
11o	7.93	8.o5	8.18	8.21	8.23	7.99	7.28
13o	7.77	7.82	7.91	7.91	7.94	7.67	7.oo
15o	7.52	7.55	7.61	7.62	7.61	7.34	6.72
17o	7.25	7.28	7.29	7.32	7.3o	7.o2	6.44
19o	6.98	6.98	6.98	7.o3	7.o2	6.72	6.17
21o	6.7o	6.68	6.7o	6.78	6.69	6.42	5.93
23o	6.43	6.42	6.42	6.46	6.43	6.14	5.7o
25o	6.17	6.18	6.19	6.19	6.16	5.88	5.49
27o	5.92	5.95	5.94	5.95	5.94	5.64	5.29
29o	5.67	5.71	5.67	5.7o	5.67	5.4o	5.11

4. Zur Interpretation der Meßergebnisse

4.1. Theoretisch zu erwartende Beiträge zur Pd-Suszeptibilität

Nach der Bandtheorie wird für Palladium angenommen, daß die fünf schmalen, sich überlappenden 4d-Bänder, die kurz als 4d-Band bezeichnet werden, von einem breiten 5s-Band überlagert sind und die Anzahl der d-Lücken pro Atom gleich der Anzahl der s-Elektronen pro Atom ist. Unter Zugrundelegung dieses einfachen Zweibandmodells sind folgende Beiträge zur Suszeptibilität für den Fall ohne Austauschwechselwirkung zu erwarten:

$$(7) \qquad \chi_o(T) = \chi_p^d(T) + \frac{2}{3}\chi_p^s + \chi_{VV} + \chi_{dia}$$

Dabei bedeuten χ_p^d und χ_p^s die Pauli-Spinsuszeptibilitäten der d- und s-Elektronen, χ_{VV} den Van Vleck Paramagnetismus und χ_{dia} den Diamagnetismus des Atomrumpfes und der 4d-Elektronen. Der Faktor 2/3 kommt durch den Abzug des Landauschen-Diamagnetismus für s-Elektronen zustande.

Nach Abschätzungen von SEITCHIK und Mitarb.[23] und auch von KATSUKI[24] sind die letzten drei Terme auf der rechten Seite der Gl. (7) relativ klein und kompensieren sich sogar teilweise, so daß praktisch die gesamten Eigenschaften der Pd-Suszeptibilität unterhalb Raumtemperatur den 4d-Elektronen zuzuschreiben sind, d. h. $\chi_o(T) \approx \chi_p^d(T)$. Wie schon erwähnt, werden die gemessenen χ-Werte durch eine zusätzliche Austauschverstärkung erklärt.

4.2. Abweichungen vom rigid-band-Modell

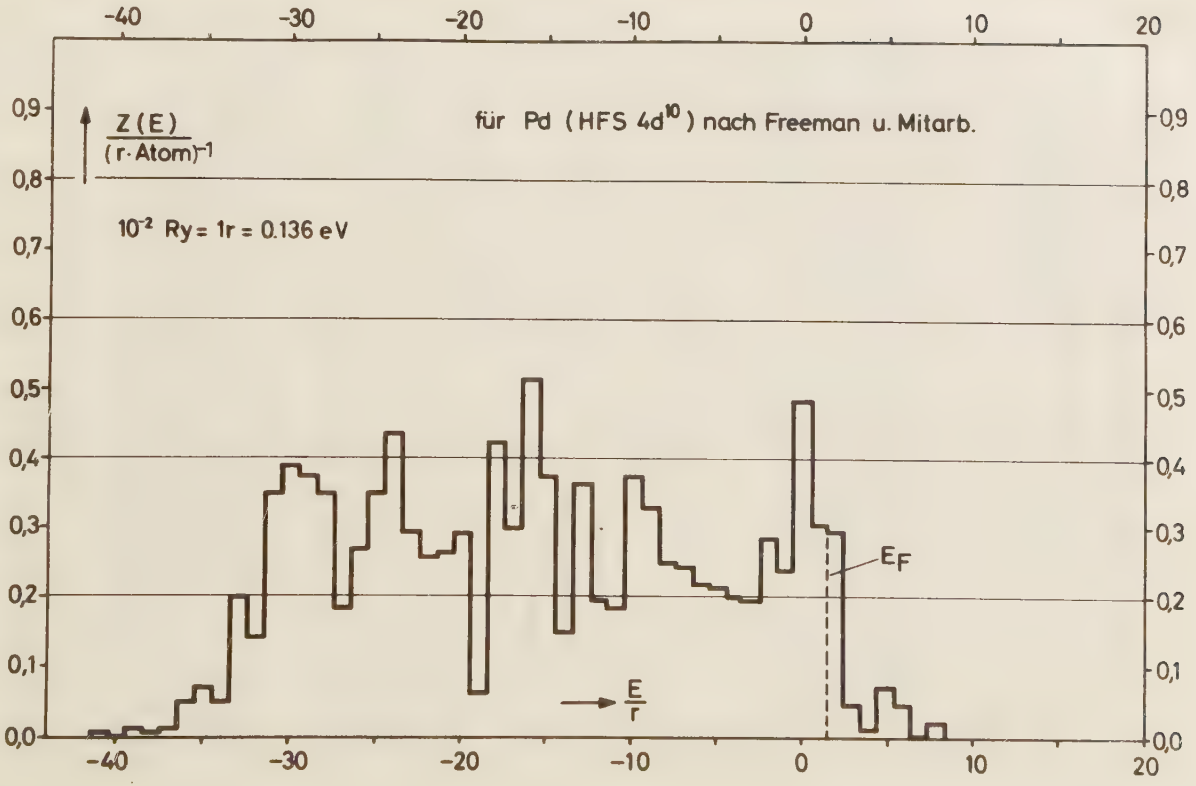
FREEMAN und Mitarb.[25] haben eine Bandberechnung nach der APW-Methode speziell für Palladium durchgeführt, und die in Abb. 7 dargestellte Zustandsdichtekurve ermittelt.

Man kann nun leicht zeigen, daß eine Anwendung des rigid-band-Modells auf die FREEMANsche Zustandsdichte zu Widersprüchen führt. Auf der Grundlage der gemessenen Suszeptibilität $\chi(0)$ und der berechneten Zustandsdichte für reines Palladium ergibt nach Gl. (3) die Abschätzung des Verstärkungsfaktors: $(1 - Z(E_F)\cdot J)^{-1} \approx 10$. Da also das Produkt $Z(E_F)\cdot J$ für Palladium bereits 0.9 beträgt, führt eine Erhöhung der Zustandsdichte um nur 10% zur ferromagnetischen Instabilität. Eine Verschiebung der Fermi-Grenze in den peak würde aber $Z(E_F)$ um etwa 60% gegenüber Palladium erhöhen. Vom peak bis zur Fermi-Grenze von Palladium sind ungefähr 0.5 Elektronen pro Atom enthalten; das entspräche der Zusammensetzung $Pd_{0.5}Rh_{0.5}$.

Um im Rahmen des rigid-band-Modells das Ausbleiben des Ferromagnetismus im System Pd-Rh und stattdessen die verhältnismäßig niedrige Suszeptibilität von $Pd_{0.5}Rh_{0.5}$ zu verstehen, müßte eine Abnahme der Austauschenergie um den Faktor 2 bis 3 angenommen werden.

Nun haben JENSEN und ANDRES[26] durch umfangreiche theoretische Untersuchungen und Diskussionen der Meßergebnisse für die Gruppe der Platinmetalle gefunden, daß in der Reihe Pd-Rh die Austauschenergie offenbar als nahezu konstant anzusehen ist; vgl. Fig. 6 und Tab. 1 in[26].
Mit diesem Befund sind Änderungen von der oben geforderten Größenordnung unvereinbar.

Abb. 7: Berechnete Zustandsdichte für Pd nach FREEMAN und Mitarb.



Damit ist unabhängig von den experimentellen Ergebnissen an ternären Legierungen ein zusätzliches Argument gegen die Annahme erbracht, daß die Form der Zustandsdichtekurve bei Legierungsbildung unverändert bleibt.

Wenn nun die Austauschwechselwirkung weitgehend konzentrationsunabhängig ist, dann müssen vom rigid-band-Modell abweichende Änderungen der Zustandsdichte mit der Fremdatomkonzentration maßgeblich das magnetische Verhalten der Palladiumlegierungen bestimmen. Auch wäre sonst der parallele Verlauf des Koeffizienten der spezifischen Elektronenwärme und der paramagnetischen Suszeptibilität in Abb. 1 schwer zu verstehen.

Auf Grund von neuen theoretischen Ergebnissen in der Bandtheorie wird im folgenden der Versuch einer geeigneteren Interpretation der experimentellen Resultate unternommen.

4.3. Theorie von JONES

4.3.1. Anschauliche Einführung

In einem reinen Metall bewegen sich die Elektronen im Potentialfeld von gleichartigen Gitterteilchen (Atomkern + Rumpfelektronen), die periodisch angeordnet sind. Die Eigenzustände werden dann durch Bloch-Funktionen beschrieben und das Energiespektrum wird durch die Zustandsdichte wiedergegeben.

Wenn nun einige Atome im Gitter des reinen Metalls durch Fremdatome ersetzt werden, die sich in der Kernladungszahl von den Atomen des Grundmetalls unterscheiden, dann wird das Gitterpotential in charakteristischer Weise verändert. Die eingebrachten Störzentren sollen regellos im Grundmetall verteilt sein. Das Feld, das ein Elektron im Substitutionsmischkristall wahrnimmt, setzt sich dann aus dem periodischen Feld des reinen Metalls und dem nicht periodischen Störfeld der gelösten Fremdatome zusammen, und es stellt sich die Frage, wie das Energiespektrum dadurch beeinflußt wird.

JONES[27)28)29)] hat diese Fragestellung in mehreren Arbeiten näher untersucht und gezeigt, daß die Zustandsdichte an der Fermi-Grenze in verdünnten Legierungen nicht nur durch die Änderung der Elektronenkonzentration beeinflußt wird (rigid-band-Modell), sondern auch durch die Streuung der Elektronen an den gelösten Fremdatomen.

Wenn die Einelektronen-Zustandsdichte eines reinen Metalls in einem gewissen Energiebereich eine Feinstruktur aufweist, etwa ein spitzes Maximum der Breite ΔE, so bleibt dieses nach JONES beim Einbau von Fremdatomen nicht erhalten, sondern wird mit wachsender Konzentration der Störzentren verschmiert.

Der Einfluß des Störpotentials auf die Zustandsdichte läßt sich qualitativ aus der Unschärferelation ableiten. Durch

die Störung der Periodizität des reinen Metalls werden die Einelektronenzustände unscharf. Nach den Regeln der Quantenmechanik ist die Energie eines Zustandes dann unscharf, wenn er nicht unendlich lange "lebt", also nicht stationär ist. Wenn sich ein Elektron zu einem bestimmten Zeitpunkt in einem bestimmten Eigenzustand des ungestörten Gitters befindet, so wird es durch die Einwirkung des Störpotentials früher oder später in andere Zustände gestreut, es verweilt also im ursprünglichen Zustand nur für eine endliche Zeit. Der Zustand des Elektrons besitzt dann eine mittlere Lebensdauer τ, und diese ist mit einer Energieunschärfe Γ verbunden:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \,. \tag{8}$$

Man erhält nun die gestörte Zustandsdichte, indem man die scharfen Niveaus des ungestörten Hamiltonoperators durch Energieterme der Breite Γ ersetzt und diese superponiert. Daraus resultiert eine Verschmierung der Feinstrukturen in der Zustandsdichte, und die Gültigkeit eines rigid-band-Modells wird auf den Fall beschränkt, daß $\Delta E \gg \Gamma$ ist. Diese Bedingung ist für die zu diskutierenden Pd-Legierungen sicherlich nicht erfüllt.

Die Relaxationszeit τ für die Streuung der Elektronen aus den ungestörten Bloch-Zuständen läßt sich aus dem elektrischen Restwiderstand ρ entnehmen und mit Hilfe der Drude-Formel abschätzen:

$$\rho = \frac{m_{eff}}{n\, e^2} \frac{1}{\tau} \,. \tag{9}$$

Dabei bedeutet e die Elementarladung, n die Ladungsträgerkonzentration und m_{eff} die effektive Masse der Leitungselektronen.
Diese Beschreibung ist natürlich sehr vereinfacht und soll nur zur Veranschaulichung des folgenden dienen.

4.3.2. Formale Durchführung

Durch Anwendung der Methode der Greenschen Funktionen hat JONES die durch die Fremdatomstreuung modifizierte Zustandsdichte in allgemeiner Form angegeben:

$$(10) \qquad Z(E) = \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{\vec{k}}(E)}{E-E_{\vec{k}} + \Sigma_{\vec{k}}(E)^2 + \Gamma_{\vec{k}}(E)^2}$$

Vgl. hierzu auch DAWBER und TURNER[30].

Die Summation läuft über alle ungestörten Zustände und $E_{\vec{k}}$ ist die ungestörte Energie im Zustand $\vec{k}$. Gemäß dem formalen Aufbau von Gl. (10) kann man $\Sigma_{\vec{k}}(E)$ als Verschiebung und $\Gamma_{\vec{k}}(E)$ als Verbreiterung des Energieniveaus $E_{\vec{k}}$ ansehen. Sieht man von der E-Abhängigkeit dieser Größen ab, so stellt ein Einzelterm unter der Summe eine Lorentz-Verteilung der Breite $\Gamma_{\vec{k}}$ um die Energie $E = E_{\vec{k}} + \Sigma_{\vec{k}}$ dar.

Zur Vereinfachung von Gl. (10) hat JONES dann angenommen, daß für schmale Bänder, wie sie die d-Bänder der Übergangsmetalle darstellen, $\Gamma_{\vec{k}}(E) = \Gamma(E_{\vec{k}},E) = \text{const.}$ gesetzt werden kann; ferner wird Σ vernachlässigt.
Mit diesem Vergröberungen des Modells und der Ersetzung der Summe durch ein Integral nimmt Gl. (10) für die gestörte Zustandsdichte die folgende Form an:

$$(11) \qquad Z(E,\Gamma) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} Z(E',0) \; \frac{\Gamma}{(E-E')^2 + \Gamma^2} \, dE' \; .$$

Darin bedeutet $Z(E',0)$ die ungestörte Zustandsdichte, über deren Festlegung im nächsten Abschnitt berichtet wird.

4.4. Zustandsdichtekurven für Pd-Legierungen

4.4.1. Reines Palladium

Für reines Palladium legten wir die von FREEMAN und Mitarb.[25] berechnete und in Abb. 7 wiedergegebene Zustandsdichte Z(E) zugrunde. Um quantitative Rechnungen ausführen zu können, wird diese Kurve durch eine analytische Funktion approximiert:

$$(12) \qquad Z(E,0) = \frac{N_o}{\pi} \cdot \frac{\Gamma_o}{E^2 + \Gamma_o^2} + \begin{cases} Z_o \text{ für } E_2 < E < E_1 \\ 0 \text{ sonst} \end{cases}$$

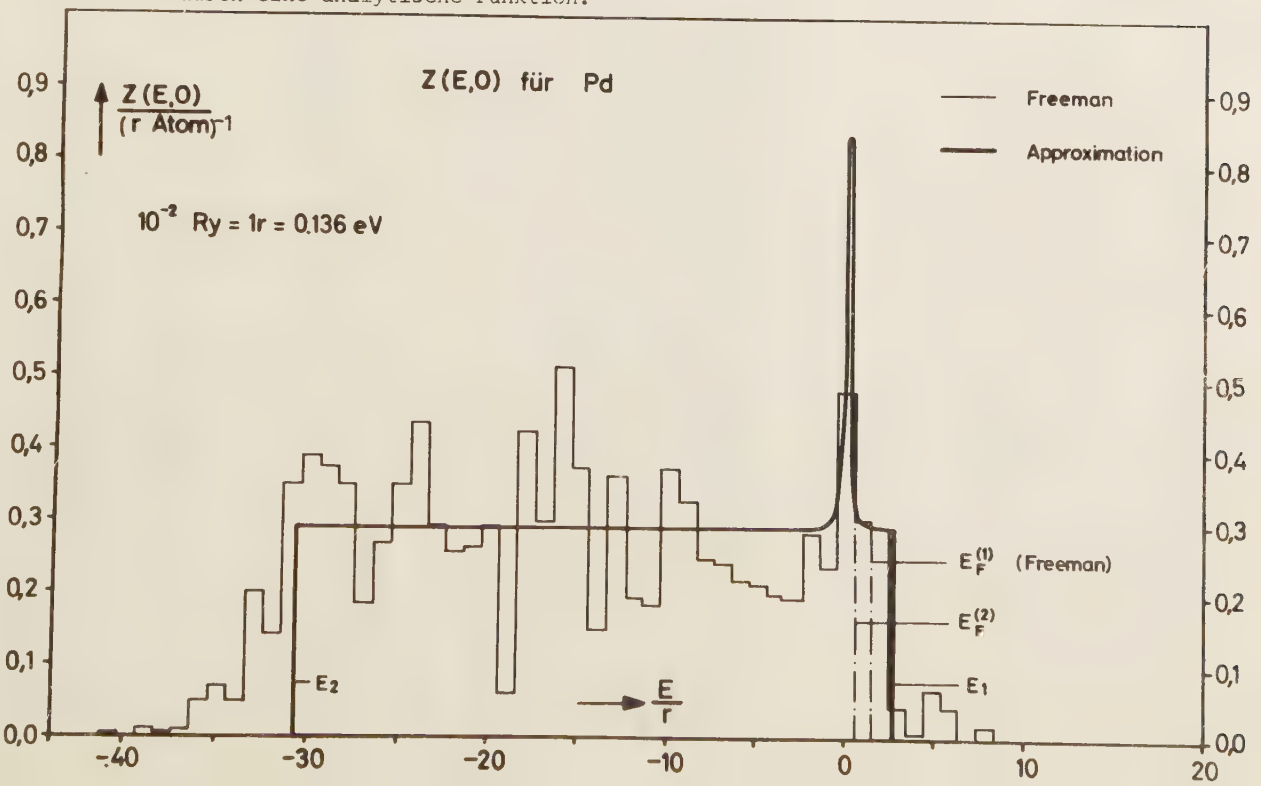
Die Modellparameter Γ_o, N_o, Z_o und E_1 wurden so gewählt, daß die Rechteckflächen der FREEMANschen Kurve im obersten peak und oberhalb desselben möglichst gut wiedergegeben werden. Abb. 8 zeigt die berechnete Zustandsdichte und ihre Approximation durch eine Rechteckfunktion der Höhe Z_o mit aufgesetzter Lorentz-Verteilung, die eine Halbwertsbreite Γ_o besitzt und N_o Elektronen enthält.
Der Nullpunkt der Energieskala wurde in das Zentrum des peaks gelegt, und aus praktischen Gründen wurde als Energieeinheit $1r = 10^{-2}$ Rydberg = 0.136 eV gewählt.

4.4.2. Legierungen

Um den Einfluß der Fremdatomstreuung auf die ungestörte Zustandsdichte Z(E,0) zu verfolgen, muß die Integration in Gl. (11) ausgeführt werden:

$$(13) \qquad Z(E,\Gamma) = \frac{N_o}{\pi} \cdot \frac{\Gamma_o + \Gamma}{E^2 + (\Gamma_o + \Gamma)^2} + \frac{Z_o}{\pi} \left(\operatorname{arctg} \frac{E - E_2}{\Gamma} - \operatorname{arctg} \frac{E - E_1}{\Gamma} \right).$$

Abb. 8: Berechnete Zustandsdichte für Pd nach FREEMAN und Mitarb. und ihre Approximation durch eine analytische Funktion.



Man verifiziert sofort, daß für den Grenzübergang $\Gamma \to 0$ der zweite Term auf der rechten Seite von Gl. (13) im Intervall $E_2 < E < E_1$ den Wert Z_o und außerhalb dieses Intervalls den Wert 0 annimmt.

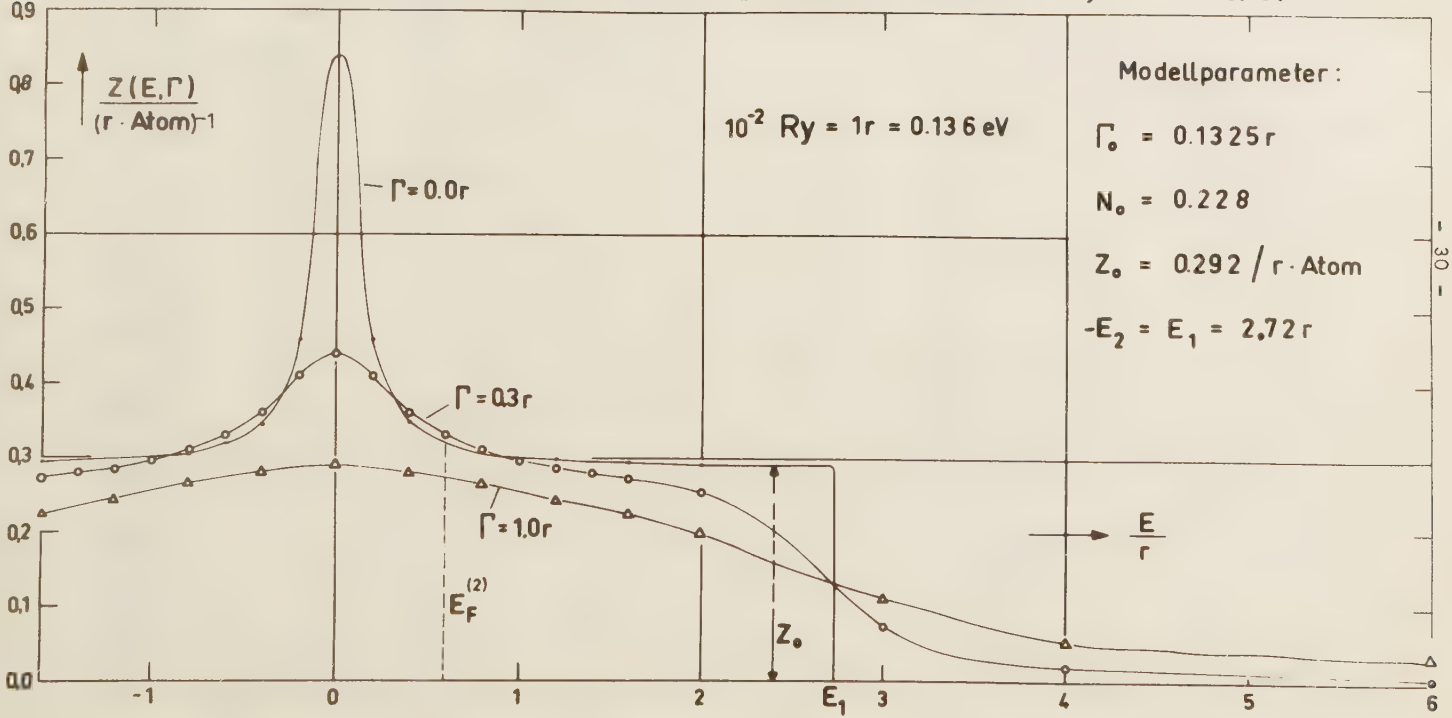
Zur Diskussion der verdünnten Pd-Legierungen haben wir Fremdatomstreuung nur für die Zustände im oberen Bereich des 4d-Bandes angesetzt und die Rechnungen für $E_2 = - E_1$ durchgeführt. Die Festlegung von E_2 hat in unserem Modell nach Gl. (13) weniger einen Einfluß auf die Zustandsdichte selbst, als vielmehr auf die Lage der Fermi-Grenze, die weiter unten durch das Integral für die d-Lückenzahl in Gl. (14) bestimmt wird.
Für große E_2 wird die Fermi-Grenze bei Rh-Zusatz, obwohl sich die Lückenzahl erhöht, vom peak weg nach rechts verschoben, und ein zur Erklärung der Zunahme von x erforderlicher Anstieg in der Zustandsdichte bleibt aus.

Die Wirkung des Streuparameters auf die ungestörte Zustandsdichte wird in Abb. 9 veranschaulicht. Die Zustandsdichtekurven sind nach Gl. (13) für die festen Werte $\Gamma = 0.3r$ und $\Gamma = 1.0r$ gerechnet worden. Aus der Darstellung ist das Breitlaufen des peaks und die Verschmierung des oberen Bandrandes zu ersehen. Für die zugrunde gelegte Modellkurve $Z(E,0)$ existiert nur ein schmaler Energiebereich, in dem die gestörte Zustandsdichte gegenüber der ungestörten eine Erhöhung aufweist. Das liegt hauptsächlich daran, daß die Zahl der Elektronen im peak sehr klein ist.

Ganz allgemein kann man sagen, daß die Zu- oder Abnahme der Zustandsdichte bei einer bestimmten Energie mit steigendem Γ in starkem Maße vom strukturellen Charakter der $Z(E,0)$-Kurve abhängt.

Bei der Berechnung von Suszeptibilitäten werden gerade diese Eigenschaften der $Z(E,\Gamma)$-Kurven im Energiebereich von 0.3r bis 0.9r und die Lage der Fermi-Grenze von

Abb. 9: Approximierte Zustandsdichte und ihre Änderung für feste Parameter Γ : 0, 0.3r und 1.0r.



Palladium in der ungestörten Zustandsdichte eine entscheidende Rolle spielen.

4.5. Berechnung der Suszeptibilität bei T = 0°K

Vom empirischen Standpunkt stellt die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität ganz bestimmte Forderungen an das zu ihrer Interpretation benutzte theoretische Modell. Sowohl für das binäre System Pd-Rh wie für die ternären Pseudopalladiumlegierungen ist für T = 0°K im Pd-reichen Gebiet $\partial\chi/\partial c > 0$. Die Anfangsneigungen werden mit steigender Temperatur flacher. Für $Pd_{1-2x}Rh_xAg_x$ wechselt die Neigung für Temperaturen oberhalb von 300°K das Vorzeichen.

Nicht zuletzt müßte auch der anfängliche Anstieg der Suszeptibilität mit der Temperatur ($\partial\chi/\partial T > 0$) für Palladium selbst erklärt werden sowie die Abnahme dieses Anstiegs mit zunehmender Fremdatomkonzentration.

Ferner bilden Höhe und Lage der verschiedenen Maxima weitere Zusatzbedingungen. Wir haben schon bei der Diskussion der graphischen Darstellungen 4, 5 und 6 auf den auffälligen, parallelen Gang der Suszeptibilität mit der Temperatur und der Konzentration hingewiesen.

SHIMIZU und Mitarb.[31] haben versucht, die Temperaturabhängigkeit der Pd-Suszeptibilität aus der Lage der Fermi-Grenze entweder in einer kleinen Mulde, dem sogenannten "MOODY[32]-dip", oder in einem Gebiet mit stark positiver Krümmung der Zustandsdichte abzuleiten. Die neueren Bandberechnungen von ALLAN[33] ergaben tatsächlich eine solche Feinstruktur der Z(E)-Kurve.

FREEMAN und Mitarb.[25] geben die Fermi-Grenze bei etwa $E_F^{(1)} = 1.5r$ an und erhalten dann eine d-Lückenzahl von 0.4,

die mit der aus de Haas-van Alphen-Effektmessungen von VUILLEMIN[34] (0.36 d-Lücken) recht gut übereinstimmt. Jedoch kann man zeigen, daß bei dieser Wahl von E_F die $\chi(T)$-Kurve des Pd zu wenig ansteigen und ihr Maximum erst bei sehr hohen Temperaturen erreichen würde, wenn nämlich $f'(E,E_F,T)$, vgl. Gl. (19) und (20), den peak in der $Z(E,0)$-Kurve erfaßt.

Aus diesen Gründen wurde, wie aus Abb. 8 hervorgeht, die Fermi-Grenze von Palladium in das Gebiet der starken Krümmung von $Z(E,0)$ nach links auf $E_F^{(2)} = 0.6r$ verschoben. Dadurch wird allerdings die Zahl der d-Lücken vergrößert und für Palladium auf $L_o = 0.63$ festgelegt.

Ganz allgemein ist bei $T = 0^oK$ die Fermi-Grenze im Band durch die Zahl der unbesetzten Zustände, d. h. durch die Zahl der Lücken pro Atom bestimmt:

$$L = \int_{E_F}^{\infty} Z(E,\Gamma)\, dE \tag{14}$$

Mit Gl. (13) ergibt die Integration:

$$L = N_o \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{E_F}{\Gamma_o + \Gamma} \right) \tag{15}$$

$$+ Z_o \left\{ \frac{1}{\pi} (E_F - E_1) \operatorname{arctg} \frac{E_F - E_1}{\Gamma} \right.$$

$$- \frac{1}{\pi} (E_F - E_2) \operatorname{arctg} \frac{E_F - E_2}{\Gamma}$$

$$\left. + \frac{\Gamma}{2\pi} \ln \frac{\Gamma^2 + (E_F - E_2)^2}{\Gamma^2 + (E_F - E_1)^2} + \frac{E_1 - E_2}{2} \right\}$$

Die Lückenzahl einer Palladiumlegierung ist jeweils durch die Ag- und Rh-Konzentration festgelegt:

$$(16) \qquad L = L_o + c_{Rh} - c_{Ag}$$

Für den Streuparameter nehmen wir an, daß er in erster Näherung proportional mit der Fremdatomkonzentration anwächst:

$$(17) \qquad \Gamma = p_{Rh} \cdot c_{Rh} + p_{Ag} \cdot c_{Ag}.$$

Die Proportionalitätsfaktoren p_{Rh} und p_{Ag} werden mit Hilfe der Gl. (8) und (9) abgeschätzt. Nach VUILLEMIN[34] beträgt für Palladium die Zahl der s-Elektronen pro Atom 0.36 und deren effektive Masse $m_{eff} = 2.2\ m_o$ (m_o: Elektronenruhmasse). Für die Zusatzwiderstände von Ag und Rh in Pd ergibt sich aus Messungen von KÖSTER und HAGMANN[35] und eigenen Untersuchungen bei Raumtemperatur als Mittelwert 0.8 μΩcm/At%Ag und 2.0 μΩcm/At%Rh. Unter der Annahme, daß nur die s-Elektronen den Strom leiten, errechnen sich dann die p-Faktoren aus (8) und (9) zu $p_{Ag} = 0.0122r$/At%Ag und $p_{Rh} = 0.0305r$/At%Rh.

Mit diesen Werten ergaben die Rechnungen zu flache Anfangsneigungen der χ(c)-Kurven und das Maximum im System Pd-Rh trat bei einer zu hohen Rh-Konzentration auf. Um die Lage des Maximums richtig wiederzugeben, wurden die p-Faktoren um etwa das 1.8fache auf $p_{Ag} = 0.0216r$/At%Ag und $p_{Rh} = 0.0542r$/At%Rh vergrößert. Die Einführung dieses Faktors bedeutet eine Anpassung an die empirischen Befunde.

Eine quantitative Übereinstimmung der aus dem elektrischen Widerstand bestimmten $\hbar/\tau$ und Γ ist schon deshalb nicht zu erwarten, da in Γ wesentlich die d-d-Streuung und in ρ die s-d-Streuung eingeht[28]. Darum ist die Kleinheit des Faktors eher überraschend und bestätigt in gewisser Hinsicht den JONESschen Ansatz.

An einer Telefunken-Rechenmaschine vom Typ TR 4 wurden die numerischen Rechnungen durchgeführt. Zur Bestimmung der Suszeptibilität gilt folgendes Schema. Für eine binäre oder ternäre Pd-Legierung ist L nach Gl. (16) und Γ nach Gl. (17) durch die Konzentration bestimmt. Aus Gl. (15) wird dann E_F der vorgegebenen Legierung berechnet. Ersetzt man ferner in Gl. (13) E durch E_F, so erhält man die Zustandsdichte $Z(E_F,\Gamma)_{Leg.}$; mit diesem Wert ergibt die Enhancementformel der Gl. (3) die Suszeptibilität $\chi_{Leg.}$. Nach Voraussetzung soll die Austauschenergie J konzentrationsunabhängig und durch die Daten von Palladium bei $T = 0^oK$ bestimmt sein. Mit $Z(E_F,0) = 0.317/r\cdot Atom$ und $\chi(0) = 7.37\cdot10^{-4} cm^3/mol$ erhält man $J = 2.83r$.

Abb. 10 zeigt eine Zusammenstellung gerechneter und experimenteller Ergebnisse bei $T = 0^oK$. Die Werte der höheren Konzentrationen in der Reihe Pd-Ag, die bei HOARE und Mitarb.[1)] nur bis 20^oK tabelliert sind, wurden nach dem in Kapitel 3.2. beschriebenen Verfahren auf $T = 0^oK$ extrapoliert. Alle übrigen Werte sind in Tabellen zugänglich.

Für die binären Legierungssysteme Pd-Ag und Pd-Rh ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment recht gut. Es wurde zwar die Lage des Maximums bei 5At% Rh durch die Festlegung von p_{Rh} angepaßt, jedoch nicht seine Höhe, die durch die Zustandsdichte $Z(E_F,\Gamma)_{5Rh}$ und die Austauschenergie J_{Pd} festgelegt ist. Die Suszeptibilität im Maximum ist gegenüber der von Palladium um etwa 100% erhöht. Wegen des großen Verstärkungsfaktors ist für diese Erhöhung nur eine Zunahme der Zustandsdichte von 5% erforderlich. Das Modell gibt diesen Sachverhalt richtig wieder, weil der hohe schmale peak in Z(E,0) fast völlig durch die Fremdatomstreuung breitgelaufen ist. Dadurch wird der richtige Anstieg in der Umgebung der Fermi-Grenze von Palladium erzwungen. Die Grenzenergie ist durch 5At% Rh-Zusatz nur geringfügig um $\Delta E = 0.035r$ nach links verschoben worden ($E_F^{Pd} = 0.6r$; $E_F^{5Rh} = 0.565r$). Nach Gl. (17) beträgt $\Gamma = 0.27r$.

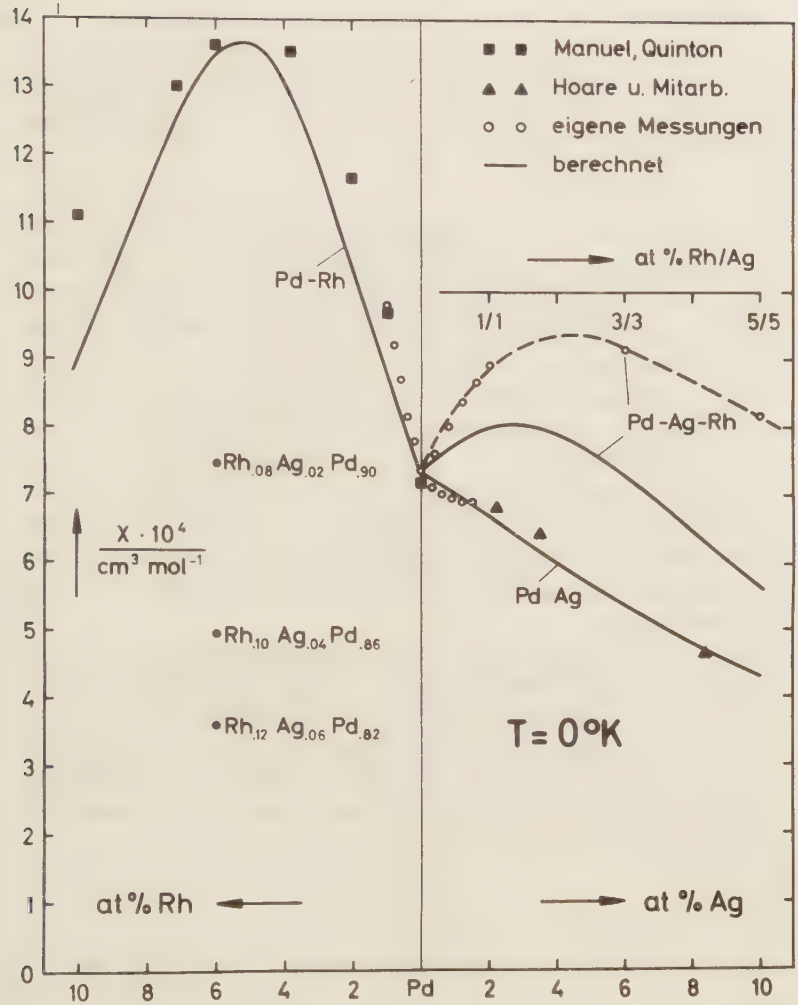


Abb. 10: Vergleich der berechneten Ergebnisse des Modells mit experimentellen Daten für einen größeren Konzentrationsbereich der Systeme Pd-Ag, Pd-Rh und Pd-Rh-Ag bei T = 0°K.

An Hand der Kurve für $\Gamma = 0.3r$ in Abb. 9 kann man sich den beschriebenen Anstieg verdeutlichen.

In analoger Weise läßt sich der Verlauf des Koeffizienten γ der spezifischen Elektronenwärme mit der Konzentration erklären. Damit löst sich die im Rahmen des rigid-band-Modells aufgetretene Diskrepanz zwischen Z(E)-Kurven[25)33)] und γ(c)- und X(c)-Daten auf.

Die Rechnungen für die ternären Legierungen stellen die experimentellen Verhältnisse quantitativ weniger gut dar. Die Ursache mag überwiegend darin liegen, daß in der Umgebung der Pd-Fermi-Grenze weitere Feinstrukturen in der Zustandsdichtekurve vorliegen (vgl. Fig. 71 in [33)]), und diese auf Grund unserer groben Approximation durch Z(E,0) in Gl. (12) noch ungenügend wiedergegeben werden.

Qualitativ ergeben die Rechnungen jedoch den richtigen Gang für die ternären Legierungen. Die Suszeptibilitäten der Pseudopalladiumlegierungen nehmen mit steigender Fremdatomkonzentration zu und durchlaufen ein Maximum bei etwa 1.5Rh/1.5Ag.
Die berechneten X-Werte für die Pseudolegierungen im Maximum liegen weit unterhalb der Suszeptibilität von $Pd_{0.94}$ $Rh_{0.06}$. Sie sind qualitativ durchaus verträglich mit den Ergebnissen von VOGT und Mitarb. (vgl. Abb. 8)[6)]. Leider lassen sich die dort mitgeteilten X(T)-Kurven nicht ohne weiteres auf $T = 0^{\circ}K$ extrapolieren, weil das Temperaturintervall von $90^{\circ}K$ zu groß ist.

4.6. Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur

Um den Einfluß der Temperatur auf die Suszeptibilität wiederzugeben, muß die Fermi-Verteilungsfunktion berücksichtigt werden.

$$(18) \qquad f(E,E_F,T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k\,T}\right)}$$

Ihre erste Ableitung nach der Energie lautet:

$$(19) \qquad \frac{\partial f}{\partial E} = f'(E,E_F,T) = -\frac{1}{k\,T} \; \frac{\exp\left(\frac{E - E_F}{k\,T}\right)}{\left\{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k\,T}\right)\right\}^2}$$

An Stelle von Gl. (13) tritt:

$$(20) \qquad S(E_F,\Gamma,T) = -\int_{-\infty}^{+\infty} Z(E,\Gamma)\; f'(E,E_F,T)\; dE;$$

dann ist die wechselwirkungsfreie Suszeptibilität:

$$(21) \qquad \chi_o(T) = N_L\; \mu_B^2\; S(E_F,\Gamma,T).$$

Für die Lückenzahl gilt an Stelle von Gl. (15):

$$(22) \qquad L = \int_{-\infty}^{+\infty} Z(E,\Gamma) \quad \left\{1 - f(E,E_F,T)\right\}\; dE.$$

Die Gleichungen (20) und (22) sind nicht mehr geschlossen integrierbar; sie wurden numerisch ausgewertet.

Setzt man voraus, daß die Lückenzahl nicht von der Temperatur abhängt (kein "transfer-Effekt"), so läßt sich aus Gl. (22) für jede Legierung die Temperaturabhängigkeit der Fermi-Energie berechnen. Das Ergebnis für reines Palladium ist im oberen Teil von Abb. 11 (Kurve $\alpha = 0$) dargestellt.

Der untere Teil von Abb. 11 gibt die aus Gl. (20) berechnete Temperaturabhängigkeit von $S(E_F,\Gamma,T)$ und nach Gl. (21) auch $\chi_o(T)$ für Pd und die Legierung $Pd_{0.95}Rh_{0.05}$ wieder. Es zeigt sich, daß der Anstieg der Pd-Kurve, verglichen mit der Meßkurve (Abb. 4), zu stark ist, und daß auch das Maximum bei einer zu hohen Temperatur ($520^{\circ}K$) auftritt. Ferner steigt auch die Kurve für $Pd_{0.95}Rh_{0.05}$ entgegen den experimentellen Befunden bis ca. $350^{\circ}K$ an.

Unterwirft man die so berechneten $\chi_o(T)$ der Austauschverstärkung nach Gl. (3) mit temperaturunabhängigem J, so überschreitet die Pd-Kurve zwischen 300 und $820^{\circ}K$ die ferromagnetische Instabilitätsbedingung; denn die Zunahme der S-Funktion ist in diesem Temperaturbereich größer als 10%.

Für diese Widersprüche zum Experiment sind verschiedene Erklärungen möglich. Einerseits kann die Zustandsdichtekurve $Z(E,0)$ in Einzelheiten falsch sein und andererseits mag die Austauschwechselwirkung mit der Temperatur abnehmen. EDWARDS[36] hat diese Möglichkeit im Rahmen der Bandtheorie diskutiert.

Vor allem aber sollte auch ein Einfluß der Temperatur auf die Zustandsdichte im Sinne der Theorie von JONES erwartet werden. Bei endlichen Temperaturen treten Gitterschwingungen auf, die ebenso wie der Einbau von Fremdatomen in das Wirtsgitter die Periodizität stören. Es ist deshalb zu vermuten, daß der Ansatz für den Streuparameter Γ im Temperaturbereich, in dem der thermische Anteil des elektrischen Wider-

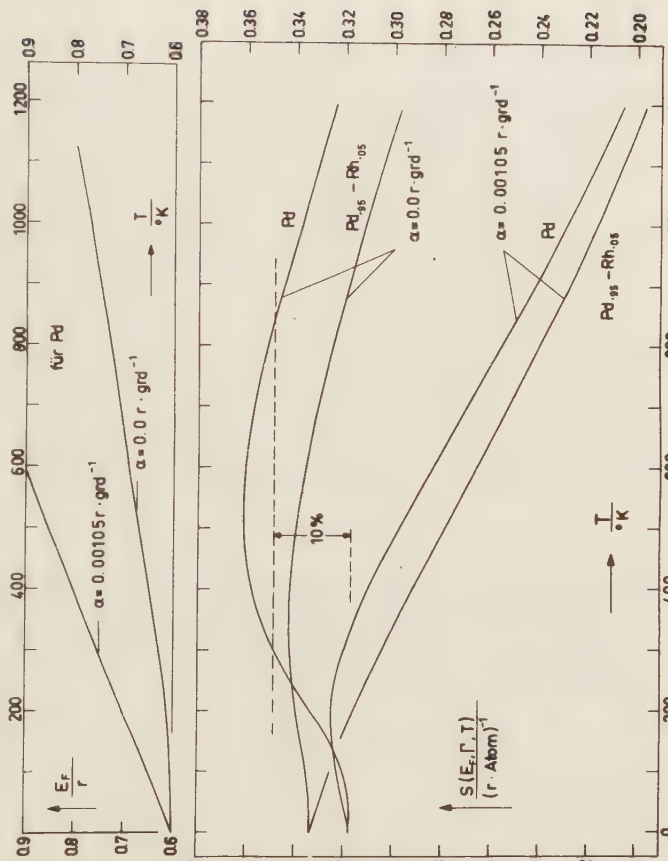


Abb. 11: Oben: Fermi-Energie von Pd als Funktion der Temperatur.
Unten: S-Funktionen an der Fermi-Energie in Abhängigkeit von der Temperatur für Pd und $Pd_{0.95}Rh_{0.05}$

standes annähernd proportional zu T verläuft, wie folgt erweitert werden kann:

(23) $\Gamma = p \cdot c + \alpha \cdot T$

Es wurden mit diesem Ansatz Rechnungen mit einen Koeffizienten $\alpha = 0.00105 r/grd$ durchgeführt, der für Palladium ebenfalls über die Drude-Formel (9) durch Einsetzen des Widerstandes bei Raumtemperatur abgeschätzt wurde. Die dann erhaltenen Resultate sind für dieselben Proben in Abb. 11 eingezeichnet. Man erkennt, daß E_F schneller zu höheren Energien verschoben wird, weil der jetzt temperaturabhängige Streuparameter in stärkerem Maße die Form der Zustandsdichtekurve ändert. Das $\chi(T)$-Maximum für Palladium ist flacher, es liegt bei $T = 180^{\circ}K$, und die Kurve fällt zu höheren Temperaturen steiler als für $\alpha = 0$ ab. Für die Legierung $Pd_{0.95}Rh_{0.05}$ beginnt die Kurve, ebenso wie die gemessene, sofort mit negativer Steigung.

Jedoch kreuzen sich die beiden Kurven und geben deshalb für höhere Temperaturen den empirischen Verlauf der $\chi(c)$-Abhängigkeit nicht richtig wieder. Das $\chi(c)$-Maximum läuft entgegen den experimentellen Ergebnissen im Hochtemperaturbereich in den Pd-Wert.

Keine der beiden Darstellungen $\alpha = 0$ und $\alpha \neq 0$ kann also in dem ganzen Temperaturbereich 0 bis $300^{\circ}K$ für sich allein gültig sein.

In der theoretischen Beschreibung von Gitterschwingungen ist die Debeye-Temperatur θ_D eine charakteristische Größe. Aus spezifischen Wärmemessungen[3] wurde für Palladium der Wert $\theta_D = 274^{\circ}K$ ermittelt. Im Tieftemperaturbereich bis ca. $\theta_D/3$ sollte der Einfluß von Gitterschwingungen auf die elektronische Zustandsdichte noch vernachlässigbar klein sein, so daß für die Rechnungen ein temperaturunabhängiger

Streuparameter nach Gl. (17) angesetzt werden kann. Erst wenn bei höheren Temperaturen die Gitterschwingungen eine merkliche Störung des Potentialfeldes verursachen, wird Gl. (23) an Bedeutung gewinnen.

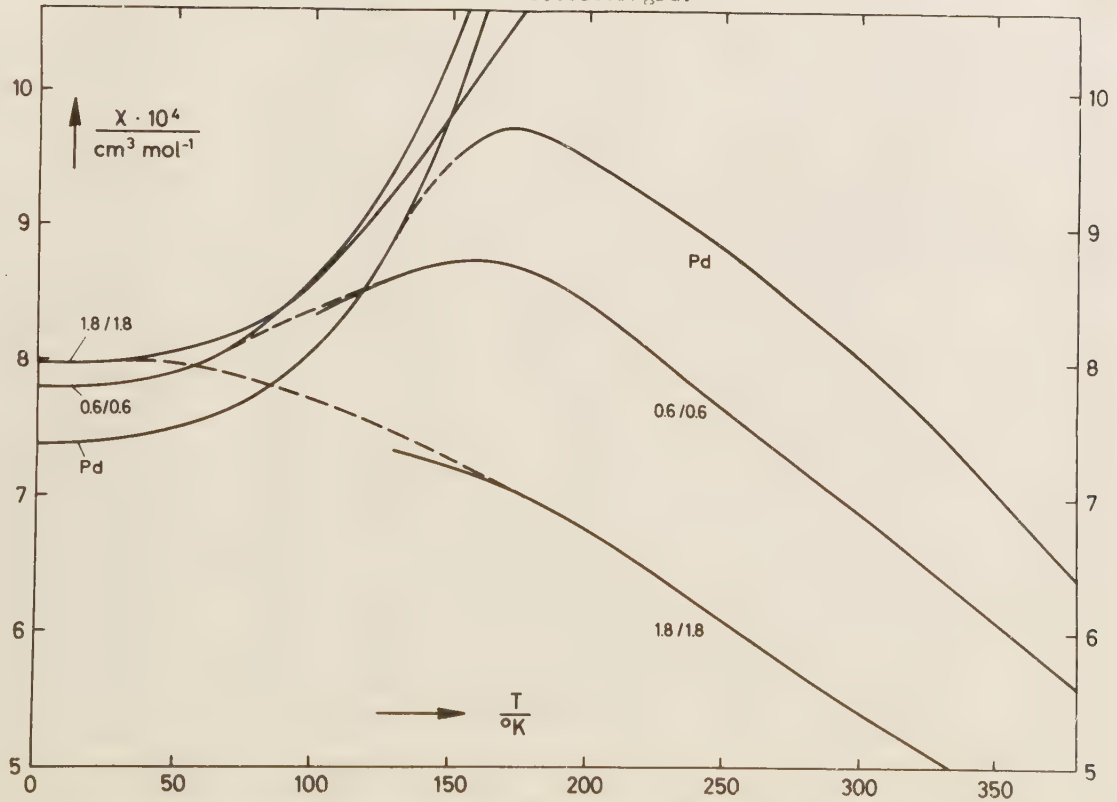
In diesem Sinne soll Abb. 12 diskutiert werden. Für die Darstellung wurden Palladium und die Pseudopalladiumlegierungen 0.6Rh/0.6Ag und 1.8Rh/1.8Ag ausgewählt, um die berechneten Suszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Temperatur für $\alpha = 0$ und $\alpha \neq 0$ zu verfolgen. Im linken Teil des Bildes ist der $\chi(T)$-Verlauf für $\alpha = 0$ und im rechten für $\alpha = 0.00105$r/grd zu entnehmen. Beide Kurventeile wurden im Zwischenbereich durch Interpolation miteinander verbunden.

Qualitativ wird jetzt der Gang der experimentellen Ergebnisse richtig beschrieben. So wird das $\chi(T)$-Maximum von Palladium mit steigender Fremdatomkonzentration allmählich abgeflacht und die Neigungen der Kurven bei Raumtemperatur $(\partial\chi/\partial T)_{berech.} = 1.6 \cdot 10^{-6} cm^3/grd \cdot mol$ unterscheiden sich von $(\partial\chi/\partial T)_{gem.} = 1.3 \cdot 10^{-6} cm^3/grd \cdot mol$ nicht sehr.

Das Kreuzen der Pd-Kurve für größere Rh/Ag-Zusätze steht in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen, jedoch ist die Auffächerung der $\chi(T)$-Kurven mit der Konzentration bei höheren Temperaturen zu stark; dieselben Eigenschaften sind aus Abb. 11, wenn man die Austauschverstärkung mit einbezieht, für Pd-Rh zu entnehmen.

Wie die wenigen Beispiele zeigen, stößt, trotz einiger Erfolge, die quantitative Interpretation des Suszeptibilitätsverhaltens für höhere Temperaturen auf Schwierigkeiten und kann zur Zeit ohne eine genauere theoretische Analyse des Temperatureinflusses im Rahmen der Theorie von JONES kaum befriedigend diskutiert werden.

Abb. 12: Berechnete Suszeptibilität mit Austauschverstärkung in Abhängigkeit von der Temperatur für Pd und zwei Pseudo-Pd.
Links: $\alpha = 0$ und rechts: $\alpha = 0.00105 r/grd$.



Abschließend werden noch einmal die für die unmittelbare Umgebung von Palladium berechneten und experimentellen Ergebnisse bei 0 und 90°K zum Vergleich in Abb. 13 zusammengestellt. Unter der Annahme einer Additionsregel für die Anfangsneigungen der x(c)-Kurven, die bei starker Verdünnung in Mischkristallreihen vernünftig erscheint, wurden die Meßpunkte der binären und ternären Systeme miteinander verbunden.
Der Vergleich mit den berechneten X(c)-Kurven zeigt anschaulich, daß im Tieftemperaturbereich bis $\Theta_D/3$ und für kleine Konzentrationen die experimentellen Resultate durch das beschriebene Modell recht gut erklärt werden.

Tabelle 4: Anfangsneigungen der X(c)-Kurven

	$\partial X/\partial c \cdot 10^4 \cdot cm^{-3} \cdot mol \cdot At\%$			
	experimentell		theoretisch	
	0°K	90°K	0°K	90°K
Pd-Rh	+2.44	+1.45	+1.45	+1.67
Pd-Ag	-0.64	-0.68	-0.30	-0.53
Pd-Rh-Ag	+1.80	+0.77	+1.03	+1.07

Nach den Ergebnissen von Pd-Ag und Pd-Rh dürfte eine Übertragung dieser Interpretationsmöglichkeit auf die analogen Systeme Pt-Au und Pt-Ir aussichtsreich sein.

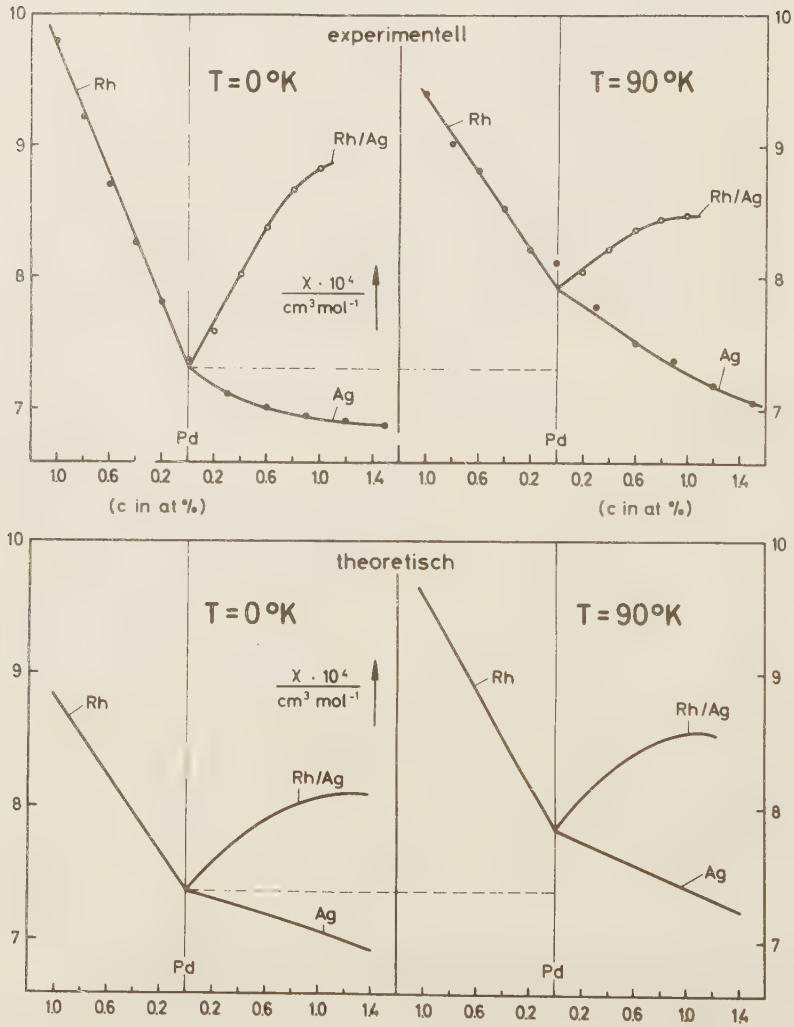


Abb. 13: Konzentrationsabhängigkeit der Suszeptibilität binärer und ternärer Pd-Legierungen bei 0 und 90°K nach experimentellen und theoretischen Ergebnissen.

5. Zusammenfassung

1) Es wurden magnetische Suszeptibilitätsmessungen zwischen 14 und 300°K an verdünnten binären und ternären Lösungen von Silber und Rhodium in Palladium durchgeführt. Der Einfluß von Eisenverunreinigungen auf die Suszeptibilität von Pd und Pd-Legierungen bei tiefen Temperaturen konnte durch ein Curie-Gesetz abgespalten werden, und eine Extrapolation der korrigierten χ-Werte auf T = 0°K war möglich.

2) Die experimentellen Ergebnissen an den ternären Legierungen zeigen charakteristische Abweichungen von einem rigid-band-Verhalten. Ferner führen Abschätzungen der γ(c)- und χ(c)-Abhängigkeit aus berechneten Zustandsdichtekurven unter Berücksichtigung der Austauschverstärkung gleichfalls zu Diskrepanzen.

3) Nach einer von JONES entwickelten Theorie können die Abweichungen vom rigid-band-Modell durch den Einfluß der Fremdatomstreuung auf die Form der Z(E)-Kurve des Grundmetalls erklärt werden.

4) Für reines Palladium wurde die von FREEMAN und Mitarbeitern berechnete Zustandsdichtekurve durch analytische Funktionen approximiert. An Hand dieser Modellkurve und ihrer Änderung durch Fremdatomzusatz ist eine Interpretation der experimentellen Ergebnisse im wesentlichen durchführbar. So werden bei T = 0°K die in der binären Reihe Pd-Rh und bei den ternären Legierungen $Pd_{1-2x}Rh_xAg_x$ auftretenden Maxima in der χ(c)-Abhängigkeit und die Anfangsneigungen durch die Rechnungen recht gut wiedergegeben.

5) für Palladium und einige typische Legierungen wurde das Suszeptibilitätsverhalten bei endlichen Temperaturen diskutiert. Durch Einführung eines von den Gitterschwingungen herrührenden Anteils im Streuparameter Γ konnte der $\chi(T)$-Verlauf dieser Proben qualitativ beschrieben werden.

Literaturverzeichnis

1) Hoare, F.E., J.C. Matthews und J.C. Walling: Proc.Roy.Soc. A216, 5o2 (1953)

2) Hoare, F.E. und B. Yates: Proc.Roy.Soc. A24o, 42, (1957)

3) Budworth, D.W., E.F. Hoare und J. Preston: Proc.Roy.Soc. A257, 25o (196o)

4) Manuel, A.J. und J.M.P.St. Quinton: Proc.Roy.Soc. A273, 412 (1963)

5) Abrahams, S.C.: Phys.Chem.Solids 24, 589 (1963)

6) Vogt, E., E. Oehler und W. Treutmann: Ann.Phys. 18, 168 (1966)

7) Fereday, R.A.: Proc.Phys.Soc. 43, 383 (1931)

8) Gerstenberg, D.: Z. Metallk. 5o, 472 (1959)

9) Meyer, F.: Staatsexamensarbeit, Marburg (1957)

1o) Sondermann, U.: Diplomarbeit, Marburg (1965)

11) C. Nagabhushana Rao und K. Krishna Rao: Can.J.Phys. 42,2, 1336 (1964)

12) Raub, E., H. Beeskow und D. Menzel: Z.Metallk. 5o, 428 (1959)

13) Coles, B.R.: J.Inst.Metals 84, 346 (1955-56)

14) Svensson, B.: Ann.Phys. 18, 357 (1939)

15) Coles, B.R. und J.C. Taylor: Proc.Roy.Soc. A267, 139 (1962)

16) Crangle, J.: Phil.Mag. 5, 335 (196o)

17) Crangle, J. und W.R. Scott: J.Appl.Phys. 36, 921 (1965)

18) Bozorth, R.M., P.A. Wolff, D.D. Davis u.a. Phys.Rev. 122, 1157 (1961)

19) Bozorth, R.M., D.D. Davis u. J.H. Wernick: J.Phys.Soc.Japan 17, Suppl. B1, 112 (1962)

20) Low, G.G.: Proceedings of the International Conference on Magnetism Nottingham, September 1964, 133

21) Clogston, A.M., B.T. Matthias, M. Peter, H.J. Williams, E. Corenzwit und R.C. Sherwood: Phys.Rev. 125, 541 (1962)

22) McDougald, M. und A.J. Manuel: J.Appl. Phys. 39, 961 (1968)

23) Seitchik, J.A., A.C. Gossard und V. Jaccarino: Phys.Rev. A136, 1119 (1964)

24) Katsuki, A.: Journal of the Faculty of Science, Shinshu University 2, 19 (1967)

25) Freeman, A.J., J.O. Dimmock und A.M. Furdyna: J.Appl.Phys. 37, 1256 (1966) und Vorabdruck

26) Jensen, M.A. und K. Andres: Phys.Rev. 165, 545 (1968)

27) Jones, H.: Phys.Rev. A134, 958 (1964)

28) Jones, H.: Proc.Roy.Soc. A285, 461 (1965)

29) Jones, H.: Proc.Roy.Soc. A294, 405 (1966)

30) Dawber, P.G. und R.E. Turner: Proc.Phys.Soc. 88, 217 (1966)

31) Shimizu, M., T. Takahashi und A. Katsuki: J.Phys.Soc.Japan 18, 240 (1963)

32) Moody, D.E.: Thesis, University of Leeds (1960) Zitat in: Wohlfahrt, E.P.: Phys.Letters 15, 106 (1965)

33) Allan, G.: Thése, Faculté des Sciences d'Orsay (1967)

34) Vuillemin, J.: Phys.Rev. 144, 396 (1966)

35) Köster, W. und D. Hagmann: Z.Metallk. 52, 721 (1961)

36) Edwards, D.M.: Phys.Letters 20, 362 (1966)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. E. VOGT, danke ich sehr für sein reges Interesse und zahlreiche Anregungen zu dieser Arbeit.

Herr Dr. A. HAHN hat diese Arbeit angeregt. Die Diskussion der experimentellen Ergebnisse im Rahmen der Theorie von JONES wurde gemeinsam mit ihm durchgeführt. Für die fruchtbare Zusammenarbeit bin ich ihm sehr zu Dank verpflichtet.

Ebenso danke ich Herrn Dr. M. HÖHL für praktische Ratschläge während der Durchführung der Messungen.

Herrn Prof. W. WALCHER schulde ich großen Dank für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

Den leitenden Herren der Rechenanlagen im Physikalischen Institut (CAE-Rechner), Herrn Dipl.-Phys. B.A. BRANDT und Herrn Dipl.-Phys. D. WIEGANDT, und in der ZRA der Philipps-Universität (TR4-Rechner), Herrn Mathematiker J. RADLOFF, bin ich für freundliches Entgegenkommen in Programmierungsfragen sehr zu Dank verpflichtet.

Nicht zuletzt danke ich dem Metallabor der Firma DEGUSSA, insbesondere Herrn Dr. LOEBICH und Herrn Dr. ZWINGMANN, für die sorgfältige Herstellung der Proben und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, die diese Arbeit durch sachliche und personelle Mittel unterstützt hat.

L e b e n s l a u f

Am 2o. Februar 1939 wurde ich als Sohn des Landwirts Bruno Treutmann und seiner Ehefrau Martha, geb. Wünsch, in Langenöls geboren.
Im November 1946 wurden wir aus Schlesien ausgewiesen und fanden schließlich in Hilchenbach/Westf. einen neuen Wohnsitz. Hier besuchte ich ab Mai 1947 die Volksschule, wechselte dann 1953 zum Aufbaugymnasium über und legte an dieser Schule im März 1959 die Reifeprüfung ab.
Zum Sommersemester 1959 schrieb ich mich an der Philipps-Universität Marburg zum Studium der Physik ein. Nach bestandener Diplom-Vorprüfung im Oktober 1961 studierte ich im Sommer- und Wintersemester 1962/63 an der Ludwig-Maximilians-Universität München und ging dann nach Marburg zurück. Hier legte ich im Juni 1966 die Diplom-Hauptprüfung ab. Seit dieser Zeit beschäftigte ich mich vornehmlich mit Fragen dieser Arbeit.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

In Marburg:
Brehler, Cappeller, Dimroth, Großmann, Hellner, Huckemann, Hückel, Kamke, Kowalsky, Ludwig, Madelung, Mahr, Petzold, Peyerimhoff, Pfeil, Richter, Suchy, Vogt, Walcher.

In München:
Auer, Bopp, Brödel, Gerlach, Koppe, Mittelstaedt, Rollwagen, Welker, Wienecke.

Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.